

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-137590

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

B01J 27/055

B01D 53/86

B01D 53/94

F01N 3/02

F01N 3/02

F01N 3/10

F01N 3/28

F01N 7/08

(21)Application number : 09-162231

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 19.06.1997

(72)Inventor : INOUE MASAHIRO
MIYAZAKI TATSURO
TOKUBUCHI NOBUYUKI
ARITA MASAACKI

(30)Priority

Priority number : 08241749 Priority date : 12.09.1996 Priority country : JP

(54) EXHAUST GAS PURIFYING CATALYST, ITS PRODUCTION AND WASTE GAS PURIFYING
FILTER AND EXHAUST GAS PURIFYING DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an exhaust gas purifying catalyst having high catalytic activity and excellent in heat resistance and poison resistance and the producing method, a exhaust gas purifying filter excellent in exhaust gas purifying ratio and durability and an exhaust gas purifying device.

SOLUTION: The exhaust gas purifying catalyst is constituted so as to contain a metal oxide and a sulfate of an alkali metal or alkaline earth metal. And the producing method of the exhaust gas purifying catalyst is constituted so as to mix the metal oxide or a multiple metal oxide in a sulfate aq. solution, to dry and to heat-treat the resultant mixed powder. And the exhaust gas purifying filter is constituted so as to carry the waste gas purifying catalyst on a ceramic filter through a heat resistant coating layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-137590

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	F I	
B 0 1 J 27/055	Z A B	B 0 1 J 27/055	Z A B A
B 0 1 D 53/86	Z A B	F 0 1 N 3/02	Z A B
53/94			3 0 1 E
F 0 1 N 3/02	Z A B	3/10	Z A B A
3 0 1		3/28	3 0 1 Z
審査請求 未請求 請求項の数40 O L (全 37 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-162231	(71) 出願人	000003821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 6月19日	(72) 発明者	井上 雅博 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平8-741749	(72) 発明者	宮▲崎▼ 達郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平8(1996) 9月12日	(72) 発明者	徳淵 信行 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 滝本 智之 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒及びその製造方法並びに排ガス浄化フィルタ並びに排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 高い触媒活性を有し、耐熱性や耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒及びその製造方法、ならびに排ガス浄化率が高く耐久性に優れた排ガス浄化フィルタ、ならびに排ガス浄化装置の提供を目的とする。

【解決手段】 本発明の排ガス浄化用触媒は、金属酸化物と、アルカリ金属の硫酸塩、または、アルカリ土類金属の硫酸塩と、を含む構成よりなる。また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、硫酸塩水溶液に金属酸化物又は複合金属酸化物を混合した後、乾固させて得られる混合粉末を熱処理する構成よりなる。また、本発明の排ガス浄化用フィルタは、セラミックフィルタ上に耐熱性のコーティング層を介して、本発明の排ガス浄化用触媒を担持した構成よりなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】金属酸化物と、Li、Na、K、Rb、Csの内の1つ以上のアルカリ金属から構成される硫酸塩及び／又はBe、Mg、Ca、Sr、Baの内の1つ以上のアルカリ土類金属から構成される硫酸塩と、を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項2】前記金属酸化物が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pbの内の1つ以上の金属を含むことを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項3】前記硫酸塩が硫酸セシウムであることを特徴とする請求項1又は2の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項4】前記金属酸化物が酸化銅であることを特徴とする請求項1～3の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項5】前記金属酸化物が酸化バナジウム又は酸化モリブデンであることを特徴とする請求項1～3の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項6】前記金属酸化物が銅とバナジウム又は銅とモリブデンの複合酸化物であることを特徴とする請求項1～3の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項7】前記複合金属酸化物における銅：バナジウム、又は銅：モリブデンのモル比が、1：1から4：1であることを特徴とする請求項6に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項8】前記複合金属酸化物が、 CuVO_3 、 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ の1つ以上からなることを特徴とする請求項6又は7の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項9】前記複合金属酸化物が、 CuMoO_4 、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 Cu_2MoO_5 の1つ以上からなることを特徴とする請求項6または7の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項10】前記金属酸化物：前記硫酸塩のモル比が9：1～1：9、好ましくは2：1～1：5、より好ましくは1：1～1：2であることを特徴とする請求項1～9の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項11】Pt、Pd、Rhの1つ以上の貴金属を含むことを特徴とする請求項1～10の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項12】前記金属酸化物：前記貴金属のモル比が100：1～3：1、好ましくは30：1～10：1であることを特徴とする請求項11に記載の排ガス浄化用触媒。

【請求項13】硫酸塩水溶液に金属酸化物又は複合金属酸化物を混合する混合工程と、前記混合工程により得られた混合溶液を乾固させて得られる混合粉末を熱処理する熱処理工程と、を備えたことを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

【請求項14】ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、前記セラミックフィルタ上に担持された請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項15】前記セラミックフィルタに対する前記排ガス浄化用触媒の重量比が、5wt%～50wt%、好ましくは10wt%～40wt%であることを特徴とする請求項14記載の排ガス浄化フィルタ。

【請求項16】ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、前記セラミックフィルタ上に設けられたシリカ、ジルコニア、チタニア、シリカアルミナの少なくとも1つ以上から成るコーティング層と、前記コーティング層の上に担持された排ガス浄化用触媒と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項17】前記コーティング層の厚みが $1\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項16に記載の排ガス浄化フィルタ。

【請求項18】ハニカム状又は板状のセラミックスフィルタを酸で処理をし、前記セラミックフィルタ上に排ガス浄化用触媒を設けたことを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項19】ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、前記セラミックフィルタ上に設けられたシリカ、ジルコニア、チタニア、シリカアルミナの少なくとも1つ以上と、前記コーティング層の上に担持された請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項20】ハニカム状又は板状のセラミックスフィルタを酸で処理をし、前記セラミックフィルタ上に請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化触媒を担持することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項21】ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、前記セラミックフィルタ上に設けられた耐熱性の無機材料と、前記耐熱性の無機材料上に担持された請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒と、を有することを特徴とする排ガス浄化フィルタ。

【請求項22】請求項14～21の内のいずれか1に記載の排ガス浄化フィルタと、前記排ガス浄化フィルタを収納する容器と、前記容器の側部に形成された排ガス流入口と、前記容器の他側部に形成された排ガス流出口と、を備えたことを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項23】前記容器に接近して配設された加熱手段を有することを特徴とする請求項22に記載の排ガス浄化装置。

【請求項24】前記容器及び／又は前記排ガス流入口とエンジンとを接続する接続管の周囲に配設された断熱手段を有することを特徴とする請求項22又は23に記載の排ガス浄化装置。

【請求項25】前記排ガス浄化装置がエンジンマニホールドに近接して配設されていることを特徴とする請求項

22～24の内のいずれか1に記載の排ガス浄化装置。

【請求項26】排ガス浄化触媒に含まれる銅の一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項6乃至12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項27】排ガス浄化触媒に含まれる銅の一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項15乃至21の内のいずれか1に記載の排ガス浄化フィルタ。

【請求項28】排ガス浄化触媒に含まれる銅の一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項22乃至25の内のいずれか1に記載の排ガス浄化装置。

【請求項29】排ガス浄化触媒に含まれるバナジウムの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項6乃至8または請求項10乃至12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項30】排ガス浄化触媒に含まれるバナジウムの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項15乃至21の内のいずれか1に記載の排ガス浄化フィルタ。

【請求項31】排ガス浄化触媒に含まれるバナジウムの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項22乃至25の内のいずれか1に記載の排ガス浄化装置。

【請求項32】排ガス浄化触媒に含まれるモリブデンの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項6乃至7または請求項9乃至12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項33】排ガス浄化触媒に含まれるモリブデンの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項15乃至2

1の内のいずれか1に記載の排ガス浄化フィルタ。

【請求項34】排ガス浄化触媒に含まれるモリブデンの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ta、Wで置換したことを特徴とする請求項22乃至25の内のいずれか1に記載の排ガス浄化装置。

【請求項35】請求項26乃至28記載の排ガス浄化触媒における置換金属の置換率が銅に対して0.0001%～0.5%、好ましくは0.001%～0.3%であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項36】請求項29乃至31記載の排ガス浄化触媒における置換金属の置換率がバナジウムに対して0.0001%～0.5%、好ましくは0.001%～0.3%であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項37】請求項32乃至34記載の排ガス浄化触媒における置換金属の置換率がモリブデンに対して0.0001%～0.5%、好ましくは0.001%～0.3%であることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項38】請求項1乃至12、請求項26、請求項29、請求項32、請求項35乃至37に記載の排ガス浄化触媒における硫酸塩が硫酸セシウムとLi、Na、K、Rbの内の1つ以上のアルカリ金属から構成される硫酸塩及び／又はBe、Mg、Ca、Sr、Baの内の1つ以上のアルカリ土類金属から構成される硫酸塩と、を含むことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【請求項39】前記硫酸塩が硫酸セシウムと硫酸カリウムを含むことを特徴とする請求項38に記載の排ガス浄化触媒。

【請求項40】前記硫酸塩の硫酸セシウムと硫酸カリウムの混合比がモル比で、9:1～3:7、好ましくは、8:2～4:6で有ることを特徴とする請求項39に記載の排ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディーゼルエンジンから排出される排ガス中に含まれるパティキュレート（固体状炭素微粒子、液体あるいは固体状の高分子量炭化水素微粒子）を燃焼して排ガスを浄化する排ガス浄化用触媒及びその製造方法と、排ガス浄化用触媒を担持した排ガス浄化フィルタ並びに排ガス浄化フィルタを備えた排ガス浄化装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ディーゼルエンジンからの排ガスに含まれるパティキュレートは、その粒子径がほぼ1μm以下で大気中に浮遊しやすく、呼吸時に人体に取り込まれやすい。また、このパティキュレートは発ガン性物質も含んでいることから、ディーゼルエンジンからのパティキュレートの排出に関する規制が強化されつつある。

【0003】排ガスからのパティキュレートを除去する

方法の一つとして、耐熱性のセラミックフィルタからなる排ガス浄化フィルタでパティキュレートを捕集した後、バーナーやヒーター等の加熱手段で排ガス浄化フィルタを加熱して、パティキュレートを燃焼し、炭酸ガスに変えて放出する方法がある。また、排ガス浄化フィルタとしては、前述のセラミックフィルタに金属酸化物等からなる排ガス浄化用触媒を担持したものであり、この場合捕集されたパティキュレートは排ガス浄化用触媒の触媒作用によってより低温で燃焼させることができる。

【0004】このような排ガス浄化用触媒を担持した排ガス浄化フィルタを用いて、パティキュレートを排ガス温度で燃焼することができれば、加熱手段を排ガス浄化装置内に配設する必要がなく、排ガス浄化装置の構成を簡単にすることができる。

【0005】しかしながら、現状では排ガス浄化用触媒を担持した排ガス浄化フィルタについても、排ガス温度でパティキュレートを十分に燃焼することは困難であり、加熱手段との併用が不可欠となっている。したがって、より低温でパティキュレートを燃焼できる高い触媒活性を有する排ガス浄化用触媒の開発が望まれている。

【0006】排ガス浄化用触媒としては、これまでにCuやV等の金属酸化物を用いたものが比較的高い活性を有することが知られている。例えば、特開昭58-143840号公報（以下、イ号公報と略称する。）には、CuとVを含む複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒が開示されている。また、特開昭58-174236号公報（以下、ロ号公報と略称する。）には、Cu、V、Mo等の金属酸化物にアルカリ金属を添加した排ガス浄化用触媒が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化フィルタ並びに排ガス浄化装置は、以下のような課題を有していた。

【0008】1）イ号公報に記載の排ガス浄化用触媒及びこれを担持した排ガス浄化フィルタは、排ガス浄化用触媒の触媒活性が、低温でパティキュレートを十分に燃焼できるほど高くないため、排ガスフィルタに捕集されたパティキュレートを排ガス温度で燃焼させることができない。

【0009】2）ロ号公報に記載の排ガス浄化用触媒は、排ガス浄化用触媒を製造する際の焼成過程において、アルカリ金属塩が分解し、反応性の高いアルカリ金属酸化物となって熱により飛散したり、共存する他の金属酸化物と反応して活性の低い複合金属酸化物（例えば LiVO_2 等）となって、高い触媒活性を得ることができない。

【0010】3）ロ号公報に記載の排ガス浄化用触媒を用いた排ガス浄化フィルタは、排ガス浄化用触媒が排ガスの熱やパティキュレートの燃焼熱にたいして高い耐熱性を有していないために、熱劣化しやすく高い触媒活性

を維持することが困難であり、また排ガス中の硫酸酸化物に対する対被毒性についても問題がある。

【0011】4）従来の排ガス浄化装置では、ディーゼルエンジンからの放出される排ガスを高温で維持したまま排ガス浄化フィルタに送ることができないため、排ガス温度が低下してパティキュレートの燃焼温度を高くすることができない。

【0012】本発明は上記従来の課題を解決するものであり、パティキュレートの燃焼に高い触媒活性を有し、耐熱性や硫酸酸化物に対する耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒の提供、及びパティキュレートの燃焼に高い触媒活性を有し、耐熱性や硫酸酸化物に対する耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒を簡便にかつ量産性よく製造できる排ガス浄化用触媒の製造方法の提供と、排ガス浄化率が高くかつ耐久性に優れた排ガス浄化フィルタの提供、並びに構成が簡単で排ガス浄化特性に優れた排ガス浄化装置の提供を目的とする。

【0013】5）排ガスフィルタに担持した触媒成分が加熱されることによりフィルタ内部に拡散して触媒の活性が劣化する。

【0014】本発明は上記従来の課題を解決するものであり、フィルタへの触媒成分の拡散を抑制するための中間層を有する排ガス浄化用フィルタの提供を目的とする。

【0015】6）排ガスフィルタに担持した触媒は除去すべき排ガス成分との接点が少なく十分に燃焼除去させることができない。

【0016】本発明は上記従来の課題を解決するものであり、フィルタを予め酸処理するあるいはフィルタに粒状の耐熱性の無機材料を設けることで触媒と除去すべき排ガス成分との接点を増加させ触媒の燃焼速度を増加させることを目的とする。

【0017】7）従来の銅、バナジウム、モリブデンの酸化物、あるいは銅、バナジウム、モリブデンを含む金属複合酸化物では十分な活性が得られない。

【0018】本発明は上記従来の課題を解決するものであり、銅、バナジウム、モリブデンの一部を他のアルカリ金属又はアルカリ土類金属または遷移金属で置換させたもので金属酸化物の原子価を制御することで排ガス中のパティキュレートに対する燃焼活性を向上させることを目的とする。

【0019】8）本発明は従来の金属酸化物+硫酸塩の触媒での活性を向上させるものであり、硫酸塩として硫酸セシウムと硫酸カリウムを加えることにより融点を低下させることにより触媒の接点を増やし排ガス中のパティキュレートに対する燃焼活性を向上させることを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明の排ガス浄化用触媒は、金属酸化物と、Li、

Na、K、Rb、Csの内の1つ以上のアルカリ金属から構成される硫酸塩及び／又はBe、Mg、Ca、Sr、Baの内の1つ以上のアルカリ土類金属から構成される硫酸塩と、を含む構成よりなる。

【0021】この構成により、パティキュレートの燃焼に高い触媒活性を有し、耐熱性や硫黄酸化物に対する耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒を提供することが可能となる。

【0022】また、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法は、硫酸塩水溶液に金属酸化物又は複合金属酸化物を混合する混合工程と、混合工程により得られた混合溶液を乾固させて得られる混合粉末を熱処理する熱処理工程と、を備えた構成よりなる。

【0023】この構成により、パティキュレートの燃焼に高い触媒活性を有し、耐熱性や硫黄酸化物に対する耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒を簡便にかつ量産性よく製造できる排ガス浄化用触媒の製造方法を提供することが可能となる。

【0024】また、本発明の排ガス浄化用フィルタは、ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、本発明の排ガス浄化用触媒と、を有する構成よりなる。

【0025】この構成により、排ガス浄化率が高くかつ耐久性に優れた排ガス浄化フィルタを提供することが可能となる。

【0026】また、本発明の排ガス浄化装置は、本発明の排ガス浄化フィルタと、排ガス浄化フィルタを収納する容器と、容器の一側部に形成された排ガス流入口と、容器の他側部に形成された排ガス流出口と、を備えた構成よりなる。

【0027】この構成により、構成が簡単で排ガス浄化特性に優れた排ガス浄化装置を提供することが可能となる。

【0028】本発明の排ガス浄化フィルタは触媒成分と反応性がないシリカ、ジルコニア、チタニア、アルミナの内の1つ以上をフィルタ上に設けることにより触媒成分のフィルタへの拡散を抑制することが可能になる。またフィルタを予め酸処理するあるいはフィルタに粒状のシリカを設けることで触媒と除去すべき排ガス成分との接点を増加させることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、金属酸化物と、Li、Na、K、Rb、Csの内の1つ以上のアルカリ金属から構成される硫酸塩及び／又はBe、Mg、Ca、Sr、Baの内の1つ以上のアルカリ土類金属から構成される硫酸塩と、を含むこととしたものであり、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の硫酸塩を金属酸化物に混合することにより、金属酸化物の触媒活性を高めることができるとともに、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、塩化物等に比べて熱的に最も安定で高い耐熱性を有し、かつ硫黄酸化物による耐被毒性に

優れた硫酸塩を使用することで、パティキュレートの燃焼に対して高い触媒活性を維持することができるという作用を有する。

【0030】本発明の請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、金属酸化物が、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sn、Pbの内の1つ以上の金属を含むこととしたものであり、種々の金属酸化物の中でも、パティキュレートの燃焼に対してより触媒活性の高い排ガス浄化用触媒が得られるという作用を有する。

【0031】本発明の請求項3に記載の発明は、請求項1又は2の内のいずれか1に記載の発明において、硫酸塩が硫酸セシウムであることとしたものであり、硫酸塩の中でも、金属酸化物に対して特に高い触媒活性を付与することができるという作用を有する。

【0032】本発明の請求項4に記載の発明は、請求項1又は3の内のいずれか1に記載の発明において、金属酸化物が酸化銅であることとしたものであり、金属酸化物の中でも安価でかつ高い触媒活性が得られるという作用を有する。

【0033】本発明の請求項5に記載の発明は、請求項1～3の内のいずれか1に記載の発明において、金属酸化物が酸化バナジウム又は酸化モリブデンであることとしたものであり、酸化銅と同様に他の金属酸化物に比べてより高い触媒活性が得られるという作用を有する。

【0034】本発明の請求項6に記載の発明は、請求項1～3の内のいずれか1に記載の発明において、金属酸化物が銅とバナジウム又は銅とモリブデンの複合酸化物であることとしたものであり、酸化銅、酸化バナジウム、酸化モリブデンを各々単独で硫酸塩と混合した場合に比べて、より高い触媒活性を得ることができるという作用を有する。

【0035】本発明の請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の発明において、複合金属酸化物における銅：バナジウム、又は銅：モリブデンのモル比が、1：1から4：1であることとしたものであり、銅とバナジウム又は銅とモリブデンの各金属酸化物の触媒作用を相互的に高めることができるという作用を有する。

【0036】本発明の請求項8に記載の発明は、請求項6又は7の内のいずれか1に記載の発明において、複合金属酸化物が、 CuVO_3 、 $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ の1つ以上からなることとしたものであり、銅とバナジウムの複合金属酸化物の中でも特に高い触媒活性を得ることができるという作用を有する。

【0037】本発明の請求項9に記載の発明は、請求項6または7の内のいずれか1に記載の発明において、複合金属酸化物が、 CuMoO_4 、 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ 、 Cu_2MoO_5 の1つ以上からなることとしたものであり、銅とモリブデンの複合金属酸化物の中でも特に高い触媒活性を得ることができるという作用を有する。

【0038】本発明の請求項10に記載の発明は、金属酸化物：硫酸塩のモル比が9：1～1：9、好ましくは2：1～1：5、より好ましくは1：1～1：2であることとしたものであり、硫酸塩と混合することによる金属酸化物（複合金属酸化物を含む）の触媒活性の向上をより高めることができるという作用を有する。

【0039】金属酸化物：硫酸塩のモル比が、1：1よりも硫酸塩が小さくなるにつれて、硫酸塩を混合することにより触媒活性の向上が顕著に認められなくなる傾向を生じ、また1：2よりも硫酸塩が大きくなるにつれて、金属酸化物の有する触媒作用が十分に得られなくなる傾向を生じるため、いずれも好ましくない。また、金属酸化物：硫酸塩のモル比が、2：1よりも硫酸塩が小さくなるにつれて、特に9：1よりも硫酸塩が小さくなると、また1：5よりも硫酸塩が大きくなるにつれて、特に1：9よりも硫酸塩が大きくなると、上記傾向が著しくなるため特に好ましくない。

【0040】本発明の請求項11に記載の発明は、Pt、Pd、Rhの1つ以上の貴金属を含むこととしたものであり、貴金属の触媒作用により、さらにパティキュレートの燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0041】本発明の請求項12に記載の発明は、金属酸化物：貴金属のモル比が100：1～3：1、好ましくは30：1～10：1であることとしたものであり、貴金属を混合することによる触媒活性の向上をより高めることができるという作用を有する。

【0042】金属酸化物：貴金属のモル比が、30：1よりも貴金属が小さくなると、貴金属を混合することによる触媒活性の顕著な向上が認められなくなる傾向を生じ、10：1よりも大きくなると金属酸化物（複合金属酸化物を含む）の有する触媒作用が十分に得られなくなる傾向を生じるため、いずれも好ましくない。また、金属酸化物：貴金属のモル比が、100：1よりも貴金属が小さくなると、また3：1よりも貴金属が大きくなると、上記傾向が著しくなるため特に好ましくない。

【0043】本発明の請求項13に記載の発明は、硫酸塩水溶液に金属酸化物又は複合金属酸化物を混合する混合工程と、混合工程により得られた混合溶液を乾固させて得られる混合粉末を熱処理する熱処理工程と、を備えたこととしたものであり、パティキュレートの燃焼に高い触媒活性を有し、耐熱性や硫酸化物に対する耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒を簡便にかつ量産性よく製造できるという作用を有する。

【0044】本発明の請求項14に記載の発明は、ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、セラミックフィルタ上に担持された請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒と、を有することとしたものであり、高い触媒活性を有し、耐熱性及び耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒を備えていることによって、排ガ

スフィルタの排ガス浄化率を高め、かつ耐久性を向上させることができるという作用を有する。

【0045】本発明の請求項15に記載の発明は、請求項14に記載の発明において、セラミックフィルタに対する排ガス浄化用触媒の重量比が、5wt%～50wt%、好ましくは10wt%～40wt%であることとしたものであり、高い排ガス浄化率を維持しながら、排ガスフィルタにおける圧損の上昇を防止することができるという作用を有する。

【0046】セラミックフィルタに対する排ガス浄化用触媒の重量比が、10wt%よりも小さくなるにつれて、排ガス浄化用触媒による十分な触媒作用が得られなくなる傾向を生じ、40wt%よりも大きくなるにつれてパティキュレートの捕集開始直後から圧損が高くなる傾向を生じるため、いずれも好ましくない。また、セラミックフィルタに対する排ガス浄化用触媒の重量比が、5wt%よりも小さくなるにつれて、また40wt%よりも大きくなるにつれて、上記傾向が著しくなるため特に好ましくない。

【0047】本発明の請求項16に記載の発明は、ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、前記セラミックフィルタ上に設けられたシリカ、ジルコニア、チタニア、シリカアルミナの少なくとも1つ以上から成るコーティング層と、前記コーティング層の上に担持された排ガス浄化用触媒と、を有することとしたものであり、フィルタに予め中間層を設けることにより触媒成分のフィルタへの拡散を抑制し、触媒の耐久性を向上させる作用を有する。

【0048】本発明の請求項17に記載の発明は、請求項16に記載の発明において、前記セラミックフィルタ上に設けられたコーティング層の厚みが1μm～1000μmであることとしたものであり、フィルタに予め中間層を設けることにより触媒成分のフィルタへの拡散を抑制する作用を有する。フィルタへの中間層の厚みが1μm以下であると触媒成分が中間層を越えてフィルタ内に拡散してしまい、1000μm以上であるとパティキュレート捕集直後から圧損が高くなる傾向を生じるため、いずれも好ましくない。

【0049】本発明の請求項18に記載の発明は、ハニカム状又は板状のセラミックスフィルタを酸で処理をし、前記セラミックフィルタ上に排ガス浄化用触媒を設けたこととしたものであり、フィルタを予め酸処理することによりフィルタの表面積が増し、担持された触媒と除去すべき排ガス成分との接点を増加させる作用を有する。

【0050】本発明の請求項19に記載の発明は、ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、前記セラミックフィルタ上に設けられたシリカ、ジルコニア、チタニア、シリカアルミナの少なくとも1つ以上から成るコーティング層と、前記コーティング層の上に担持された請

請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒と、を有することとしたものであり、フィルタに予め中間層を設けることにより触媒成分のフィルタへの拡散を抑制する作用を有する。

【0051】本発明の請求項20に記載の発明は、ハニカム状又は板状のセラミックフィルタを酸で処理をし、前記セラミックフィルタ上に請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化触媒を担持することとしたものであり、フィルタを予め酸処理することによりフィルタの表面積が増し、担持された触媒と除去すべき排ガス成分との接点を増加させる作用を有する。

【0052】本発明の請求項21に記載の発明は、ハニカム状又は板状のセラミックフィルタと、前記セラミックフィルタ上に設けられた耐熱性の無機材料と、前記耐熱性の無機材料上に担持された請求項1～12の内のいずれか1に記載の排ガス浄化用触媒と、を有することとしたものであり、フィルタに予め粒状の耐熱性の無機材料を設けることによりフィルタの表面積が増し、担持された触媒と除去すべき排ガス成分との接点を増加させる作用を有する。

本発明の請求項22に記載の発明は、請求項14～21の内のいずれか1に記載の排ガス浄化フィルタと、排ガス浄化フィルタを収納する容器と、容器の一側部に形成された排ガス流入口と、容器の他側部に形成された排ガス流出口と、を備えたこととしたものであり、構成が簡単で排ガス浄化特性に優れた排ガス浄化装置を提供することが可能となるという作用を有する。

【0053】本発明の請求項23に記載の発明は、請求項22に記載の発明において、容器内に配設された又は容器に接近して配設された加熱手段を有することとしたものであり、排ガス温度がバティキュレートの燃焼温度よりも低い場合に、排ガスや排ガスフィルタを加熱して、バティキュレートの燃焼を促進させることができるという作用を有する。

【0054】本発明の請求項24に記載の発明は、請求項22又は23に記載の発明において、容器及び／又は排ガス流入口とエンジンを接続する接続管の周囲に配設された断熱手段を有することとしたものであり、排ガスフィルタに流入するまでの間で排ガス温度が低下することを防止して、排ガス温度におけるバティキュレートの燃焼を可能にすることができるという作用を有する。

【0055】本発明の請求項25に記載の発明は、請求項22～24の内のいずれか1に記載の発明において、排ガス浄化装置がエンジンマニホールドに近接して配設されていることとしたものであり、排ガスフィルタに流入するまでの間で排ガス温度が低下することを防止して、排ガス温度におけるバティキュレートの燃焼を可能にすることができるという作用を有する。

【0056】本発明の請求項26に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれる銅の一部をLi、Na、K、R

b、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりバティキュレートの燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0057】本発明の請求項27に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれる銅の一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりバティキュレートの燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0058】本発明の請求項28に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれる銅の一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりバティキュレートの燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0059】本発明の請求項29に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれるバナジウムの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりバティキュレートの燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0060】本発明の請求項30に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれるバナジウムの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりバティキュレートの燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0061】本発明の請求項31に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれるバナジウムの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Mo、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりバティキュレートの燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0062】本発明の請求項32に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれるモリブデンの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、

Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりパティキュレート燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0063】本発明の請求項33に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれるモリブデンの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりパティキュレート燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0064】本発明の請求項34に記載の発明は、排ガス浄化触媒に含まれるモリブデンの一部をLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Zr、Nb、Ta、Wで置換したことを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりパティキュレート燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0065】本発明の請求項35に記載の発明は、請求項26乃至28記載の排ガス浄化触媒における置換金属の置換率が銅に対して0.0001%~0.5%、好ましくは0.001%~0.3%であることを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりパティキュレート燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0066】置換金属の置換率が0.001%よりも小さくなると原子価制御の効果が見られなくなり、0.3%よりも大きくなると金属酸化物の構造自体が変化してしまい活性が劣化してしまうため、いずれも好ましくない。また、置換率が0.0001%よりも小さくなると、また0.5よりも大きくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくない。

【0067】本発明の請求項36に記載の発明は、請求項29乃至31記載の排ガス浄化触媒における置換金属の置換率がバナジウムに対して0.0001%~0.5%、好ましくは0.001%~0.3%であることを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりパティキュレート燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0068】置換金属の置換率が0.001%よりも小さくなると原子価制御の効果が見られなくなり、0.3%よりも大きくなると金属酸化物の構造自体が変化してしまい活性が劣化してしまうため、いずれも好ましくない。また、置換率が0.0001%よりも小さくなると、また0.5よりも大きくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくない。

【0069】本発明の請求項37に記載の発明は、請求項32乃至34記載の排ガス浄化触媒における置換金属

の置換率がモリブデンに対して0.0001%~0.5%、好ましくは0.001%~0.3%であることを特徴としたものであり、金属酸化物の原子価制御によりパティキュレート燃焼に対する触媒活性を高めることができるという作用を有する。

【0070】置換金属の置換率が0.001%よりも小さくなると原子価制御の効果が見られなくなり、0.3%よりも大きくなると金属酸化物の構造自体が変化してしまい活性が劣化してしまうため、いずれも好ましくない。また、置換率が0.0001%よりも小さくなると、また0.5よりも大きくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくない。

【0071】本発明の請求項38に記載の発明は、請求項1乃至12、請求項26、請求項29、請求項32、請求項35乃至37に記載の排ガス浄化触媒における硫酸塩が硫酸セシウムとLi、Na、K、Rbの内の1つ以上のアルカリ金属から構成される硫酸塩及び/又はBe、Mg、Ca、Sr、Baの内の1つ以上のアルカリ土類金属から構成される硫酸塩と、を含むことを特徴としたものであり、硫酸塩の融点を低下させることにより触媒の接点を増やし排ガス中のパティキュレートに対する燃焼活性を向上させるという作用を有する。

【0072】本発明の請求項39に記載の発明は、前記硫酸塩が硫酸セシウムと硫酸カリウムを含むことを特徴としたものであり、硫酸塩の融点を低下させることにより触媒の接点を増やし排ガス中のパティキュレートに対する燃焼活性を向上させるという作用を有する。

【0073】本発明の請求項40に記載の発明は、前記硫酸塩の硫酸セシウムと硫酸カリウムの混合比がモル比で、9:1~3:7、好ましくは、8:2~4:6であることを特徴としたものであり、硫酸塩の融点を低下させることにより触媒の接点を増やし排ガス中のパティキュレートに対する燃焼活性を向上させるという作用を有する。

【0074】硫酸セシウムと硫酸カリウムのモル比が8:2よりも大きくなる、もしくは4:6よりも小さくなると融点の低下が見られなくなり好ましくない。また、モル比が9:1よりも大きくなる、もしくは3:7よりも小さくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくない。

【0075】以下に、本発明を実施例を用いてより詳細に説明する。

【0076】

【実施例】

(実施例1) 硫酸セシウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比1:1(Cs:Cu)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第1実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0077】(実施例2) 硫酸セシウムの代わりに硫酸

リチウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第2実施例とした。

【0078】(実施例3) 硫酸セシウムの代わりに硫酸ナトリウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第3実施例とした。

【0079】(実施例4) 硫酸セシウムの代わりに硫酸カリウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第4実施例とした。

【0080】(実施例5) 硫酸セシウムの代わりに硫酸ルビジウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第5実施例とした。

【0081】(実施例6) 硫酸セシウムの代わりに硫酸ベリリウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第6実施例とした。

【0082】(実施例7) 硫酸セシウムの代わりに硫酸マグネシウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第7実施例とした。

【0083】(実施例8) 硫酸セシウムの代わりに硫酸カルシウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第8実施例とした。

【0084】(実施例9) 硫酸セシウムの代わりに硫酸ストロンチウムを用いたことを除いて、第1実施例と同

様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第9実施例とした。

【0085】(実施例10) 硫酸セシウムの代わりに硫酸バリウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第10実施例とした。

【0086】(比較例1) 酸化銅の粉末のみからなる排ガス浄化用触媒を第1比較例とした。

【0087】(評価例1) 第1実施例～第10実施例及び第1比較例における排ガス浄化用触媒について、以下のようなパティキュレートの燃焼実験を行った。

【0088】各排ガス浄化用触媒とパティキュレート(ナカライ製のカーボンとアントラキノン重量比で2:1で混合させたもの)の粉末重量比1:1で混合し、この混合物を内径12mmの石英ガラス製反応管内に充填した後、反応管内に5vol%のOと50ppmのSO₂を含む窒素ガスからなる試験ガスを流量500cc/分で通気しながら、反応管の外周部に配設した管状電気炉にて反応管内を定速で昇温した。この時、排ガス側の位置に配設された炭酸ガスセンサーにより試験ガス中の炭酸ガス濃度を検出し、10%のパティキュレートが燃焼した際の温度(以下、10%燃焼温度と略称する。)を決定した。充填させたパティキュレートのC量(既知量)と発生したCO+CO₂量(測定値)から燃焼率を計算した。

【0089】上記燃焼試験における各排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表1)に示した。

【0090】

【表1】

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例1	酸化銅 + 硫酸セシウム	1:1	398℃
実施例2	酸化銅 + 硫酸リチウム	1:1	410℃
実施例3	酸化銅 + 硫酸ナトリウム	1:1	408℃
実施例4	酸化銅 + 硫酸カリウム	1:1	407℃
実施例5	酸化銅 + 硫酸ルビジウム	1:1	400℃
実施例6	酸化銅 + 硫酸ベリリウム	1:1	400℃
実施例7	酸化銅 + 硫酸マグネシウム	1:1	400℃
実施例8	酸化銅 + 硫酸カルシウム	1:1	410℃
実施例9	酸化銅 + 硫酸ストロンチウム	1:1	412℃
実施例10	酸化銅 + 硫酸バリウム	1:1	414℃
比較例1	酸化銅		495℃

【0091】(表1)から明らかなように、酸化銅のみからなる第1比較例の排ガス浄化用触媒に比べて、本発明の金属酸化物と硫酸塩からなる第1実施例～第10実施例の排ガス浄化用触媒は、いずれも10%燃焼温度が低く、パティキュレートの燃焼に対して高い触媒活性を有することが明らかになった。

【0092】特に、第1実施例～第10実施例は排ガス浄化用触媒の中でも、硫酸塩として硫酸セシウム(第1実施例)、硫酸ルビジウム(第5実施例)、硫酸ベリリウム(第6実施例)、硫酸マグネシウム(第7実施例)

を用いた場合が、触媒活性に優れていることが判明した。

【0093】(実施例11) 第1実施例における排ガス浄化用触媒の粉末を塩化白金水溶液中に混合した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第11実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0094】(評価例2) 第11実施例における排ガス浄化用触媒についても、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0095】第1実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を第1実施例の結果とともに、(表2)に示した。

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例1	酸化銅 + 硫酸セシウム	1:1	398℃
実施例11	酸化銅 + 硫酸セシウム + 白金	1:1:1/15	382℃

【0097】(表2)から明らかなように、第1実施例に比べて、白金を含む第11実施例の排ガス浄化用触媒の方が10%燃焼温度が低く、より高い触媒活性を示すことが明らかになった。

【0098】(比較例2)硫酸セシウムの代わりに酢酸セシウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第2比較例とした。

【0099】(比較例3)硫酸セシウムの代わりに硝酸セシウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第3比較例とした。

【0096】
【表2】

【0100】(比較例4)硫酸セシウムの代わりに炭酸セシウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第4比較例とした。

【0101】(評価例3)第2比較例～第4比較例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0102】第2比較例～第4比較例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を第1実施例の結果とともに、(表3)に示した。

【0103】
【表3】

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例1	酸化銅 + 硫酸セシウム	1:1	398℃
比較例2	酸化銅 + 酢酸セシウム	1:1	440℃
比較例3	酸化銅 + 硝酸セシウム	1:1	450℃
比較例4	酸化銅 + 炭酸セシウム	1:1	430℃

【0104】(表3)に示したように、第2比較例～第4比較例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度は、第1実施例よりもいずれも高く、第1実施例の方が触媒活性が高いことが判明した。この結果から明らかなように、排ガス浄化用触媒が構成元素としてセシウムを含んでいても、出発原料としてその酢酸塩や硝酸塩、又は炭酸塩を用いるより、本発明のように硫酸塩を用いる方が触媒活性が優れている。さらに、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、又は塩化物等と比べて、硫酸塩の方が熱的に安定性においても優れており、パティキュレートを燃焼する間の高温によって融解や分解が生じて飛散したり、金属酸化物と反応したりして活性が低下することを抑制する面からも、硫酸塩が最も優れていると考えられる。

【0105】(実施例12)酸化銅の代わりに酸化バナジウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第12実施例とした。

【0106】(実施例13)酸化銅の代わりに酸化ニオブを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第13実施例とした。

【0107】(実施例14)酸化銅の代わりに酸化タンタルを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第14実施例とした。

【0108】(実施例15)酸化銅の代わりに酸化クロムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第15実施例とした。

【0109】(実施例16)酸化銅の代わりに酸化モリブデンを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第16実施例とした。

【0110】(実施例17)酸化銅の代わりに酸化タングステンを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第17実施例とした。

【0111】(実施例18)酸化銅の代わりに酸化マンガンをを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第18実施例とした。

【0112】(実施例19)酸化銅の代わりに酸化鉄を用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第19実施例とした。

【0113】(実施例20)酸化銅の代わりに酸化コバルトを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第20実施例とした。

【0114】(実施例21)酸化銅の代わりに酸化ニッケルを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法に

より排ガス浄化用触媒を作製し、これを第21実施例とした。

【0115】(実施例22) 酸化銅の代わりに酸化亜鉛を用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第22実施例とした。

【0116】(実施例23) 酸化銅の代わりに酸化ガリウムを用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第23実施例とした。

【0117】(実施例24) 酸化銅の代わりに酸化錫を用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排

ガス浄化用触媒を作製し、これを第24実施例とした。

【0118】(実施例25) 酸化銅の代わりに酸化鉛を用いたことを除いて、第1実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第25実施例とした。

【0119】(評価例4) 第12実施例～第25実施例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0120】第12実施例～第25実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表4)に示した。

【0121】

【表4】

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例12	酸化バナジウム + 硫酸セシウム	1:1	401℃
実施例13	酸化ニオブ + 硫酸セシウム	1:1	480℃
実施例14	酸化タンタル + 硫酸セシウム	1:1	472℃
実施例15	酸化クロム + 硫酸セシウム	1:1	432℃
実施例16	酸化モリブデン + 硫酸セシウム	1:1	398℃
実施例17	酸化タングステン + 硫酸セシウム	1:1	442℃
実施例18	酸化マンガン + 硫酸セシウム	1:1	440℃
実施例19	酸化鉄 + 硫酸セシウム	1:1	449℃
実施例20	酸化コバルト + 硫酸セシウム	1:1	430℃
実施例21	酸化ニッケル + 硫酸セシウム	1:1	444℃
実施例22	酸化亜鉛 + 硫酸セシウム	1:1	452℃
実施例23	酸化ガリウム + 硫酸セシウム	1:1	443℃
実施例24	酸化錫 + 硫酸セシウム	1:1	438℃
実施例25	酸化鉛 + 硫酸セシウム	1:1	448℃

【0122】(表4)に示したように、第12実施例～第25実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度は、第1従来例と比較していずれも低く、触媒活性が高いことが明らかになった。特に、硫酸塩として硫酸セシウムを用いる場合には、(表1)に示した酸化銅(第1実施例)に加えて、金属酸化物として酸化バナジウム(第12実施例)や酸化モリブデン(第16実施例)を用いると、より高い触媒活性を有する排ガス浄化用触媒が得られることが判明した。

【0123】(実験例1～実験例7) 酸化銅と五酸化バナジウムの粉末をモル比Cu:Vが1:5、1:2、1:1、3:2、5:2、4:1、5:1の種々の割合

で混合した後、各々を電気炉内で900℃で5時間熱処理し、種々の組成の銅とバナジウムの複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒を作製して、これを第1実験例～第7実験例とした。

【0124】(評価例5) 第1実験例～第7実験例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0125】第1実験例～第7実験例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表5)に示した。

【0126】

【表5】

	組成比 (原子比 Cu:V)	10%燃焼 時の温度
実験例 1	1:5	490℃
実験例 2	1:2	484℃
実験例 3	1:1	417℃
実験例 4	3:2	379℃
実験例 5	5:2	387℃
実験例 6	4:1	430℃
実験例 7	5:1	461℃

【0127】(表5)に示したように、銅とバナジウムの複合酸化物からなる排ガス浄化用触媒は、モル比Cu:Vが1:1～4:1の場合に10%燃焼温度が低く、高い活性を示すことが明らかになった。

【0128】(実施例26) 第1実験例～第7実験例として示した銅とバナジウムの複合酸化物からなる排ガス浄化用触媒に対して、銅とバナジウムの複合酸化物に硫酸塩を混合することによる触媒活性の違いを比較するた

め、以下のような排ガス浄化用触媒を作製した。

【0129】まず、硫酸銅と酸化硫酸バナジウムをモル比Cu:Vが1:1となるように、水に溶解混合した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成CuVO₃で与えられる複合金属酸化物を作製した。この複合金属酸化物の粉末を、硫酸セシウムを溶かした水溶液にモル比1:1 (CsSO₄:CuVO₃)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第26実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0130】(実施例27)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムをモル比Cu:Vが3:2となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成Cu₃V₂O₈で与えられる複合金属酸化物を作製した。この複合金属酸化物の粉末を、硫酸セシウムを溶かした水溶液にモル比1:1 (CsSO₄:Cu₃V₂O₈)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第27実施例の排ガス浄化用触媒を得

た。

【0131】(実施例28)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムをモル比Cu:Vが5:2となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成Cu₅V₂O₁₀で与えられる複合金属酸化物を作製した。この複合金属酸化物の粉末を、硫酸セシウムを溶かした水溶液にモル比1:1 (CsSO₄:Cu₅V₂O₁₀)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第28実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0132】(評価例6)第26実施例～第28実施例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0133】第26実施例～第28実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表6)に示した。

【0134】

【表6】

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例26	CuVO ₃ + 硫酸セシウム	1:1	360℃
実施例27	Cu ₃ V ₂ O ₈ + 硫酸セシウム	1:1	375℃
実施例28	Cu ₅ V ₂ O ₁₀ + 硫酸セシウム	1:1	366℃

【0135】(表6)と(表5)の比較から明らかなように、触媒活性の高い組成比で混合された銅とバナジウムの複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒よりも、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む本発明の排ガス浄化用触媒の方が、複合金属酸化物における銅とバナジウムの組成に関わらず、10%燃焼温度は低下し、硫酸セシウムの添加によって触媒活性がさらに向上することが判明した。また、(表1)、(表2)、(表4)の結果と(表6)との比較から、硫酸塩と混合する金属酸化物としては、銅とバナジウムの複合金属酸化物が触媒活性の向上の上で特に優れていることが明らかになった。

【0136】(実験例8～実験例14)酸化銅と酸化モ

リブデンの粉末をモル比Cu:Moが1:5、1:2、1:1、3:2、5:2、4:1、5:1の種々の割合で混合した後、各々を電気炉内で900℃で5時間熱処理し、種々の組成の銅とモリブデンの複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒を作製して、これを第8実験例～第14実験例とした。

【0137】(評価例7)第8実験例～第14実験例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0138】第8実験例～第14実験例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表7)に示した。

【0139】

【表7】

	組成比 (原子比 Cu:Mo)	10%燃焼 時の温度
実験例8	1:5	492℃
実験例9	1:2	488℃
実験例10	1:1	416℃
実験例11	3:2	378℃
実験例12	5:2	395℃
実験例13	4:1	432℃
実験例14	5:1	465℃

【0140】(表7)に示したように、銅とモリブデンの複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒は、モル比Cu:Vが1:1～4:1の場合に10%燃焼温度が低く高い触媒活性を示すことが明らかになった。

【0141】(実施例29)第8実験例～第14実験例として示した銅とモリブデンの複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒に対して、銅とモリブデンの複合金属酸化物に硫酸塩を混合することによる触媒活性の違いを

比較するため、以下のような排ガス浄化用触媒を作製した。

【0142】まず、酸化銅と酸化モリブデンの粉末をモル比1:1(Cu:Mo)で混合した後、電気炉内で900℃で5時間熱処理し、理論組成 CuMoO_4 で与えられる複合金属酸化物を作製した。この複合金属酸化物の粉末を、硫酸セシウムを溶かした水溶液にモル比1:1($\text{CsSO}_4:\text{CuMoO}_4$)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第29実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0143】(実施例30)酸化銅と酸化モリブデンの粉末をモル比3:2(Cu:Mo)で混合した後、電気炉内で900℃で5時間熱処理し、理論組成 $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。この複合金属酸化物の粉末を、硫酸セシウムを溶かした水溶液にモル比1:1($\text{CsSO}_4:\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第30実施例の排ガス浄化用

触媒を得た。

【0144】(実施例31)酸化銅と酸化モリブデンの粉末をモル比2:1(Cu:Mo)で混合した後、電気炉内で900℃で5時間熱処理し、理論組成 Cu_2MoO_5 で与えられる複合金属酸化物を作製した。この複合金属酸化物の粉末を、硫酸セシウムを溶かした水溶液にモル比1:1($\text{CsSO}_4:\text{Cu}_2\text{MoO}_5$)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第31実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0145】(評価例8)第29実施例～第31実施例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0146】第29実施例～第31実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表8)に示した。

【0147】

【表8】

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例29	CuMoO_4 + 硫酸セシウム	1:1	366℃
実施例30	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ + 硫酸セシウム	1:1	370℃
実施例31	Cu_2MoO_5 + 硫酸セシウム	1:1	368℃

【0148】(表8)と(表7)の比較から明らかなように、触媒活性の高い組成比で混合された銅とモリブデンの複合金属酸化物からなる排ガス浄化用触媒よりも、銅とモリブデンの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む本発明の排ガス浄化用触媒の方が、複合金属酸化物における銅とバナジウムの組成に関わらず、10%燃焼温度は低下し、硫酸セシウムの添加によって触媒活性がさらに向上することが判明した。また、(表1)、(表2)、(表4)の結果と(表8)との比較から、硫酸塩と混合する金属酸化物としては、銅とバナジウムの複合金属酸化物とともに、銅とモリブデンの複合金属酸化物も触媒活性の向上の上で優れていることが明らかになった。

【0149】(実施例32～39)(表6)及び(表8)の結果から、硫酸セシウムと混合する複合金属酸化物の中で、触媒活性の高い理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ で与え

られる銅とバナジウムの複合金属酸化物を選択し、この複合金属酸化物の粉末を硫酸セシウムを溶かした水溶液に、モル比($\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}:\text{CsSO}_4$)が10:1、9:1、5:1、2:1、1:2、1:5、1:9、1:10の種々の割合で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、種々の割合で銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を作製し、これを第32実施例～第39実施例とした。

【0150】(評価例9)第32実施例～第39実施例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0151】第32実施例～第39実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表9)に示した。

【0152】

【表9】

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例32	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	10:1	422℃
実施例33	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	9:1	399℃
実施例34	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	5:1	392℃
実施例35	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	2:1	378℃
実施例36	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:2	366℃
実施例37	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:5	372℃
実施例38	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:9	386℃
実施例39	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:10	420℃

【0153】(表9)に示したように、10%燃焼温度は、第32実施例～第39実施例における組成範囲において極小値を示し、触媒活性の面からは、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ と CsSO_4 の混合割合は、モル比で9:1～1:9、好ましくは2:1～1:5、より好ましくは1:1～1:2であることが判った。

【0154】(実施例40～47)(評価例2)に示したように、金属酸化物と硫酸塩に加えて、白金をさらに添加することによって触媒活性の向上が認められたことから、第32実施例～第39実施例における排ガス浄化用触媒についても、このような白金の添加による触媒活性の向上について検討した。

【0155】(表9)に示した結果から $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ と CsSO_4 のモル比は10%燃焼温度の最も低かったモル比1:2とし、第36実施例と同様な方法で、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ と CsSO_4 を含む混合粉末を作製した。この混

合粉末を塩化白金水溶液に、モル比($\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$:Pt)が1000:1、100:1、30:1、15:1、10:1、3:1、1:1、1:2の種々の割合で懸濁させた後、水分を蒸発させて乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して種々の割合で $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ と CsSO_4 の混合粉末と白金を含む排ガス浄化用触媒を作製し、これを第40実施例～第47実施例とした。

【0156】(評価例10)第40実施例～第47実施例における排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0157】第40実施例～第47実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を(表10)に示した。

【0158】

【表10】

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例40	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	1000:2000:1	419℃
実施例41	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	100:200:1	365℃
実施例42	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	30:60:1	355℃
実施例43	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	15:30:1	350℃
実施例44	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	10:20:1	352℃
実施例45	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	3:6:1	360℃
実施例46	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	1:2:1	382℃
実施例47	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	1:2:2	421℃

【0159】(表10)に示したように、10%燃焼温度は第40実施例～第47実施例における組成範囲において極小値を示し、白金を添加することによる触媒活性の向上は、特定の組成比で白金を加えた場合において認められることが明らかになった。ここで、白金の添加量としては、 $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$:Ptのモル比で100:1～3:1、より好ましくは30:1～10:1であることが判明した。

【0160】(実施例48)本発明の排ガス浄化用触媒を担持した排ガス浄化フィルタにおけるパティキュレート燃焼特性を検討するため、以下のような排ガス浄化フィルタを作製した。

【0161】まず、純水3リットルに硫酸銅25gと酸化硫酸バナジウムを62.5gを混合溶解した水溶液を作製し、これを第1触媒溶液とした。この第1触媒溶液中に、コーゼライト製のセラミックハニカムフィルタ(NGK製、C-558)を浸漬し、第1触媒用液がセラミックハニカムフィルタに付着した状態で取り出して、液体窒素を用いて付着した第1触媒溶液を凍結させた。

【0162】次に、このセラミックハニカムフィルタを真空凍結乾燥装置(共和真空社製)内に設置し、凍結した第1触媒溶液の水分を昇華させた後、セラミックハニカムフィルタを電気炉内で900℃で5時間熱処理する

ことにより、セラミックハニカムフィルタの表面に、均一に銅とバナジウムの複合金属酸化物を担持した。

【0163】尚、第1触媒溶液から担持された銅とバナジウムの複合金属酸化物を熱処理後における重量比が、セラミックハニカムフィルタの重量に対して2.5wt%であった。

【0164】次に、純水3リットルに硫酸セシウム20gを溶解した第2触媒溶液を作製し、この第2触媒溶液中に銅とバナジウムの複合金属酸化物を担持したセラミックハニカムフィルタを浸漬して、第2触媒溶液がセラミックハニカムフィルタに付着した状態で取り出した後、液体窒素を用いて付着した第2触媒溶液を凍結させた。

【0165】次に、このセラミックハニカムフィルタを真空凍結乾燥装置（共和真空社製）内に設置し、凍結した第2触媒溶液の水分を昇華させた後、セラミックハニカムフィルタを電気炉内で900℃で5時間熱処理することにより、セラミックハニカムフィルタの表面に、均一に硫酸セシウムを担持した。尚、第2触媒溶液から担持された硫酸セシウムの熱処理後における重量比は、セラミックハニカムフィルタの重量に対して2.5wt%であった。

【0166】以上のようにして、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を、排ガス浄化用触媒の全重量でセラミックハニカムフィルタの重量に対して5wt%担持した排ガス浄化フィルタを作製し、これを第48実施例とした。

【0167】（実施例49）第1触媒溶液として純水3リットルに硫酸銅50gと酸化硫酸バナジウムを125gを混合溶解した水溶液を、また第2触媒溶液として純水3リットルに硫酸セシウム40gを溶解した水溶液を用いたことを除いて、第48実施例と同様な方法により、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を、排ガス浄化用触媒の全重量でセラミックハニカムフィルタの重量に対して10wt%担持した排ガス浄化フィルタを作製し、これを第49実施例とした。

【0168】（実施例50）第1触媒溶液として純水3リットルに硫酸銅100gと酸化硫酸バナジウムを250gを混合溶解した水溶液を、また第2触媒溶液として純水3リットルに硫酸セシウム80gを溶解した水溶液を用いたことを除いて、第48実施例と同様な方法により、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を、排ガス浄化用触媒の全重量でセラミックハニカムフィルタの重量に対して20wt%担持した排ガス浄化フィルタを作製し、これを第50実施例とした。

【0169】（実施例51）第1触媒溶液として純水3リットルに硫酸銅150gと酸化硫酸バナジウムを375gを混合溶解した水溶液を、また第2触媒溶液として

純水3リットルに硫酸セシウム120gを溶解した水溶液を用いたことを除いて、第48実施例と同様な方法により、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を、排ガス浄化用触媒の全重量でセラミックハニカムフィルタの重量に対して30wt%担持した排ガス浄化フィルタを作製し、これを第51実施例とした。

【0170】（実施例52）第1触媒溶液として純水3リットルに硫酸銅200gと酸化硫酸バナジウムを500gを混合溶解した水溶液を、また第2触媒溶液として純水3リットルに硫酸セシウム160gを溶解した水溶液を用いたことを除いて、第48実施例と同様な方法により、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を、排ガス浄化用触媒の全重量でセラミックハニカムフィルタの重量に対して40wt%担持した排ガス浄化フィルタを作製し、これを第52実施例とした。

【0171】（実施例53）第1触媒溶液として純水3リットルに硫酸銅250gと酸化硫酸バナジウムを625gを混合溶解した水溶液を、また第2触媒溶液として純水3リットルに硫酸セシウム200gを溶解した水溶液を用いたことを除いて、第48実施例と同様な方法により、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を、排ガス浄化用触媒の全重量でセラミックハニカムフィルタの重量に対して50wt%担持した排ガス浄化フィルタを作製し、これを第53実施例とした。

【0172】（評価例11）第48実施例～第53実施例における排ガス浄化フィルタの各々について、以下のような排ガス浄化試験を行った。

【0173】まず、各排ガス浄化フィルタを排気量3431ccのディーゼルエンジンの排気系に設置し、ディーゼルエンジンを1500rpm、トルク21kgmの条件で1時間作動させた。ディーゼルエンジンを作動させている間に、排ガス浄化フィルタによって排ガス中のパティキュレート捕集し、パティキュレートを燃焼させながら、排ガス浄化フィルタの排ガス流入側の内部に設置された圧力センサにより排ガスフィルタ内の圧力を測定して、大気圧との差圧を求めた。尚、上記排ガス浄化試験においては、電気ヒータ等の加熱手段による排ガス又は排ガスフィルタの加熱は行わず、パティキュレートの燃焼酸化は、排ガス温度で行った。

【0174】第48実施例～第53実施例における各排ガス浄化フィルタを用いた場合の、ディーゼルエンジンの作動開始からの差圧の変化について図1を用いて説明する。

【0175】図1は、第48実施例～第53実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図である。図1に示したように、排ガス浄化用触媒の重量比が5wt%の排ガス浄化

フィルタ(第48実施例)では、ディーゼルエンジンの作動開始から10分間程度までの初期の差圧上昇とともに、その後も継続的に差圧が高くなる傾向が認められ、排ガス浄化用触媒の重量比が5wt%よりも小さくなると、排ガス浄化用触媒の担持量が少ないために、捕集された排ガス中のパティキュレート十分に燃焼して、除去することができなくなる可能性があることが判明した。また、排ガス浄化用触媒の重量比が50wt%の排ガス浄化フィルタ(第53実施例)では、ディーゼルエンジンの作動開始から10分間程度までの初期段階で差圧が300mmHgまで達したことから、排ガス浄化用触媒の重量比が50wt%よりも大きくなると、背圧が大きくなってディーゼルエンジンへの過大な負荷を与える可能性があることが明らかとなった。

【0176】このような結果から、排ガス浄化フィルタにおける排ガス浄化用触媒の担持量としては、担体であるセラミックハニカムフィルタに対する重量比で、5wt%~50wt%、好ましくは10wt%~40wt%であることが判った。

【0177】(実施例54)第1触媒溶液として純水3リットルに硫酸銅75gと酸化硫酸バナジウムを188gを混合溶解した水溶液を、また第2触媒溶液として純水3リットルに硫酸セシウム60gを溶解した水溶液を用いたことを除いて、第48実施例と同様な方法により、銅とバナジウムの複合金属酸化物と硫酸セシウムを含む排ガス浄化用触媒を、排ガス浄化用触媒の全重量でセラミックハニカムフィルタの重量に対して15wt%担持した排ガス浄化フィルタを作製し、これを第54実施例とした。

【0178】(比較例5)第48実施例で使用したセラミックハニカムフィルタのみからなる排ガス浄化フィルタを第5比較例とした。

【0179】(評価例12)第54実施例及び第5比較例における排ガス浄化フィルタについて、(評価例11)と同様な方法により排ガス浄化試験を行った。各々についてディーゼルエンジンの作動開始からの差圧の変化について図2を用いて説明する。

【0180】図2は、第54実施例及び第5比較例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図である。図2に示したように、排ガス浄化用触媒を担持させていない第5比較例の排ガス浄化フィルタでは、ディーゼルエンジンの作動開始から、パティキュレートの捕集量が増加するのに伴って差圧が上昇するのに対して、第54実施例の排ガスフィルタでは、ディーゼルエンジンの作動開始から5分間程度までの初期段階では差圧が増加するものの、その後の差圧に変化はなく、捕集されたパティキュレートが排ガス温度において十分に燃焼酸化され、排ガス浄化フィルタから除去されていることが判った。

【0181】(実施例55)精製水中に、硝酸銅とバナ

ジン酸アンモニウムをモル比1:1(Cu:V)で混合融解した後、加熱して乾固させた混合粉末を得た。この混合粉末を電気炉内で900℃で5時間熱処理し、銅とバナジウムの複合金属酸化物を作製した。この複合金属酸化物の粉末を、硫酸セシウムを溶かした水溶液にモル比2:1(Cs:Cu)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、第55実施例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0182】(比較例6)精製水中に、硝酸銅とバナジン酸アンモニウムと硫酸セシウムをモル比1:1:2(Cu:V:Cs)で混合溶解した後、加熱して乾固させた混合粉末を得た。この混合粉末を電気炉内で900℃で5時間熱処理し、第6比較例の排ガス浄化用触媒を得た。

【0183】(評価例13)第55実施例と第6比較例の排ガス浄化用触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。その結果、10%燃焼温度は第55実施例の排ガス浄化用触媒が370℃、第6比較例の排ガス浄化用触媒が400℃であった。これらの結果から、予め合成した銅とバナジウムの複合金属酸化物に硫酸セシウムを加えた場合に比べ、銅とバナジウムとセシウムを同時に水溶液中に溶解した後、乾固させて得られた排ガス浄化用触媒の活性は、著しく低下することが判明した。このような理由として、第6比較例における排ガス浄化用触媒では、その製造方法においてセシウムが銅又はバナジウムと反応して触媒活性の低い化合物を生成するためではないかと考えられる。

【0184】以上の結果から、複合金属酸化物を含む排ガス浄化用触媒の製造方法としては、予め複合金属酸化物のみを合成した後、さらに硫酸塩を添加する必要があることが明らかとなった。

【0185】(実施例56)排ガス流入口と排ガス流出口が形成されたステンレス製容器内に第68実施例における排ガス浄化フィルタを備えた排ガス浄化装置を、排気量3431ccのディーゼルエンジンの排気系に設置し、ディーゼルエンジンから容器の排ガス流入口までを接続する接続管を断熱材で覆った状態で、ディーゼルエンジンを回転数1500rpm、トルク21kgmの条件で1時間作動させて、容器の排ガス流出口から放出される排ガスの温度を測定した。

【0186】(実施例57)ディーゼルエンジンから容器の排ガス流入口までを接続する接続管を断熱材で覆わなかったことを除いて、第56実施例と同様な排ガス浄化装置を用いて、排ガス温度の測定を行った。

【0187】(評価例14)第56実施例における排ガス温度が490℃であったのに対して、第57実施例における排ガス温度は440℃であり、ディーゼルエンジンと容器を接続する接続管を断熱材で覆うことにより、排ガス温度を50℃上昇できることが判った。このように排ガス温度を上昇できることで、排ガス浄化装置にヒ

ーター等の加熱手段を配設しなくても、パティキュレート排ガス浄化フィルタで燃焼させるために必要な温度を維持することができる。また、排ガスの初期温度が低く、排ガス浄化装置に配設された加熱手段により排ガス又は排ガス浄化フィルタの加熱を行う必要がある場合にも、加熱手段で消費するエネルギーを低減することが可能となる。

【0188】尚、第56実施例では接続管に断熱材を配設する例を示したが、容器の外周にも同様な断熱材を配設したり、また排ガス浄化装置をディーゼルエンジンマニホールドに近接して配設することにより、同様に第56実施例と同様な効果を得ることができる。

【0189】(実施例58) コージェライトのフィルタにシリカゾルを含浸させて乾燥器で乾燥した後、電気炉にて900℃で5時間の焼成をおこないシリカのコーティング層を行う。コーティング層の厚みは1μmにしたものを用意する。得られたフィルタに触媒成分の塩の混合水溶液として硫酸銅と硫酸バナジウムと硫酸セシウムを溶かした水溶液にフィルタを含浸させ、凍結乾燥させた後、電気炉で900℃、5時間の焼成を行って、排ガス浄化用フィルタを作製し、これを第58実施例とした。

【0190】(実施例59) シリカのコーティング層の厚みを1μmの代わりに5μmにすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第59実施例とした。

【0191】(実施例60) シリカのコーティング層の厚みを1μmの代わりに10μmにすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第60実施例とした。

【0192】(実施例61) シリカのコーティング層の厚みを1μmの代わりに50μmにすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第61実施例とした。

【0193】(実施例62) シリカのコーティング層の厚みを1μmの代わりに100μmにすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第62実施例とした。

【0194】(実施例63) シリカのコーティング層の厚みを1μmの代わりに500μmにすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第63実施例とした。

【0195】(実施例64) シリカのコーティング層の厚みを1μmの代わりに1000μmにすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第64実施例とした。

【0196】(実施例65) シリカのコーティング層の厚みを1μmの代わりに0μmにする、つまりコーティングをしないことを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第65実施例

とした。

【0197】(実施例66) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第66実施例とした。

【0198】(実施例67) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第59実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第67実施例とした。

【0199】(実施例68) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第60実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第68実施例とした。

【0200】(実施例69) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第61実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第69実施例とした。

【0201】(実施例70) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第62実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第70実施例とした。

【0202】(実施例71) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第63実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第71実施例とした。

【0203】(実施例72) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第64実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第72実施例とした。

【0204】(実施例73) シリカのコーティング層の代わりにチタニアのコーティング層にすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第73実施例とした。

【0205】(実施例74) シリカのコーティング層の代わりにチタニアのコーティング層にすることを除いて、第59実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第74実施例とした。

【0206】(実施例75) シリカのコーティング層の代わりにチタニアのコーティング層にすることを除いて、第60実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第75実施例とした。

【0207】(実施例76) シリカのコーティング層の代わりにチタニアのコーティング層にすることを除いて、第61実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第76実施例とした。

【0208】(実施例77) シリカのコーティング層の代わりにチタニアのコーティング層にすることを除いて、第62実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第77実施例とした。

【0209】(実施例78) シリカのコーティング層の

代わりにチタニアのコーティング層にすることを除いて、第63実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第78実施例とした。

【0210】(実施例79) シリカのコーティング層の代わりにチタニアのコーティング層にすることを除いて、第64実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第79実施例とした。

【0211】(実施例80) シリカのコーティング層の代わりにシリカアルミナのコーティング層にすることを除いて、第58実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第80実施例とした。

【0212】(実施例81) シリカのコーティング層の代わりにシリカアルミナのコーティング層にすることを除いて、第59実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第81実施例とした。

【0213】(実施例82) シリカのコーティング層の代わりにシリカアルミナのコーティング層にすることを除いて、第60実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第82実施例とした。

【0214】(実施例83) シリカのコーティング層の代わりにシリカアルミナのコーティング層にすることを除いて、第61実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第83実施例とした。

【0215】(実施例84) シリカのコーティング層の代わりにシリカアルミナのコーティング層にすることを除いて、第62実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第84実施例とした。

【0216】(実施例85) シリカのコーティング層の代わりにシリカアルミナのコーティング層にすることを除いて、第63実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第85実施例とした。

【0217】(実施例86) シリカのコーティング層の代わりにシリカアルミナのコーティング層にすることを除いて、第64実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第86実施例とした。

【0218】(評価例15) 第58実施例～第86実施例における排ガス浄化用フィルタについて、評価例11と同様な方法により排ガス浄化試験を行った。

【0219】ディーゼルエンジンの作動開始からの差圧の変化について図3、図4、図5、図6を用いて説明する。

【0220】図3、図4、図5、図6はそれぞれ、第58実施例～第65実施例、第66実施例～第72実施例、第73実施例～第79実施例、第80実施例～第86実施例における各排ガス浄化用フィルタ内の排ガス圧力の大気圧との差圧の経時変化を示す関係図である。図3、図4、図5、図6に示したように、フィルタへのコーティングが無い場合(第65実施例)、ディーゼルエンジンの作動開始から100分程度で差圧上昇が始まり、その後も継続的に差圧が高くなる傾向がみとめられ

る。また、フィルタへのシリカあるいはジルコニアあるいはチタニアあるいはシリカアルミナのコーティング層の厚みが1 μ mの排ガス浄化用フィルタ(第58実施例、第66実施例、第73実施例、第80実施例)でも同様にディーゼルエンジンの作動開始から100分程度で差圧上昇が始まり、その後も継続的に差圧が高くなる傾向がみとめられる。つまり、フィルタへのコーティングが無い場合、またはフィルタへのシリカあるいはジルコニアあるいはチタニアあるいはシリカアルミナのコーティング層の厚みが1 μ mよりも小さくなるとディーゼル排ガスの熱やバティキュレートの反応熱により触媒層の触媒成分の銅、バナジウム、セシウムがコーゼライトフィルタへ拡散して触媒の活性が劣化し、捕集された排ガス中のバティキュレートを十分に燃焼して、除去することができなくなる可能性があることが判明した。また、シリカあるいはジルコニアあるいはチタニアあるいはシリカアルミナのコーティング層の厚みが1000 μ mの排ガス浄化用フィルタではディーゼルエンジンの作動開始から10分間程度までの初期段階で差圧が300mmHgまで達したことから、コーティング層の厚みが1000 μ mよりも大きくなると、背圧が大きくなってディーゼルエンジンへの過大な負荷を与える可能性があることが明らかとなった。

【0221】これらの結果から、排ガス浄化用フィルタにおけるフィルタと触媒層との中間層としてのシリカあるいはジルコニアあるいはチタニアあるいはシリカアルミナのコーティング層の好ましい厚みは、1 μ m～1000 μ mであり、コーティングをすることにより触媒成分の銅、バナジウム、セシウムがフィルタへ拡散することを防ぐことが判った。

【0222】(実施例87) コーゼライトのフィルタにシリカゾルを含浸させて乾燥器で乾燥した後、電気炉にて900℃で5時間の焼成をおこないシリカのコーティングを行う。コーティング層の厚みは1 μ mにしたものを用意する。得られたフィルタに触媒成分の塩の混合水溶液として酢酸ランタン、酢酸ストロンチウム、酢酸コバルトをモル比で0.9:0.1:1を溶かした水溶液にフィルタを含浸させ、凍結乾燥させた後、電気炉で900℃、5時間の焼成を行って、触媒LaSrCoO₃を担持した排ガス浄化用フィルタを作製し、これを第87実施例とした。

【0223】(実施例88) シリカのコーティング層の厚みを1 μ mの代わりに5 μ mにすることを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第88実施例とした。

【0224】(実施例89) シリカのコーティング層の厚みを1 μ mの代わりに10 μ mにすることを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第89実施例とした。

【0225】(実施例90) シリカのコーティング層の

厚みを1 μm の代わりに50 μm にすることを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第90実施例とした。

【0226】(実施例91) シリカのコーティング層の厚みを1 μm の代わりに100 μm にすることを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第91実施例とした。

【0227】(実施例92) シリカのコーティング層の厚みを1 μm の代わりに500 μm にすることを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第92実施例とした。

【0228】(実施例93) シリカのコーティング層の厚みを1 μm の代わりに1000 μm にすることを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第93実施例とした。

【0229】(実施例94) シリカのコーティング層の厚みを1 μm の代わりに0 μm にする、つまりコーティングをしないことを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第94実施例とした。

【0230】(実施例95) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第87実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第95実施例とした。

【0231】(実施例96) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第88実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第96実施例とした。

【0232】(実施例97) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第89実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第97実施例とした。

【0233】(実施例98) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第90実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第98実施例とした。

【0234】(実施例99) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第91実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第99実施例とした。

【0235】(実施例100) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第92実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第100実施例とした。

【0236】(実施例101) シリカのコーティング層の代わりにジルコニアのコーティング層にすることを除いて、第93実施例と同様な方法により排ガス浄化用触媒を作製し、これを第101実施例とした。

【0237】(評価例16) 第87実施例～第101実施例における排ガス浄化用フィルタについて、評価例1

1と同様な方法により排ガス浄化試験を行った。

【0238】ディーゼルエンジンの作動開始からの差圧の変化について図7、図8を用いて説明する。

【0239】図7、図8はそれぞれ、第87実施例～第94実施例、第94実施例～第101実施例における各排ガス浄化用フィルタ内の排ガス圧力の大気圧との差圧の経時変化を示す関係図である。図7、図8に示したように、フィルタへのコーティングが無い場合(第94実施例)、ディーゼルエンジンの作動開始から100分程度で差圧上昇が始まり、その後も継続的に差圧が高くなる傾向がみとめられる。また、フィルタへのシリカあるいはジルコニアのコーティング層の厚みが1 μm の排ガス浄化用フィルタ(第87実施例、第95実施例)でも同様にディーゼルエンジンの作動開始から100分程度で差圧上昇が始まり、その後も継続的に差圧が高くなる傾向がみとめられる。つまり、フィルタへのコーティングが無い場合、またはフィルタへのシリカあるいはジルコニアのコーティング層の厚みが1 μm よりも小さくなるとディーゼル排ガスの熱やパティキュレートの反応熱により触媒層の触媒成分が、コーゼライトフィルタへ拡散して触媒の活性が劣化し、捕集された排ガス中のパティキュレートを十分に燃焼して、除去することができなくなる可能性があることが判明した。また、シリカあるいはジルコニアのコーティング層の厚みが1000 μm の排ガス浄化用フィルタではディーゼルエンジンの作動開始から10分間程度までの初期段階で差圧が300mmHgまで達したことから(第93実施例、第101実施例)、コーティング層の厚みが1000 μm よりも大きくなると、背圧が大きくなってディーゼルエンジンへの過大な負荷を与える可能性があることが明らかとなった。

【0240】これらの結果から、排ガス浄化用フィルタにおけるフィルタと触媒層との中間層としてのシリカあるいはジルコニアのコーティング層の好ましい厚みは、1 μm ～1000 μm であり、コーティングをすることにより触媒成分がフィルタへ拡散することを防ぐことが判った。本実施例では触媒成分としてランタン、ストロンチウム、コバルトを用いたが他の触媒成分でも同様な効果が期待できる。

【0241】(実施例102) コーゼライトのフィルタを濃度1%のフッ酸に6時間含浸し、乾燥器で乾燥した後、触媒成分の塩の混合水溶液として硫酸銅と硫酸バナジウムと硫酸セシウムを溶かした水溶液にフィルタを含浸させ、凍結乾燥させた後、電気炉で900℃、5時間の焼成を行って、排ガス浄化用フィルタを作製し、これを第102実施例とした。

【0242】(実施例103) コーゼライトのフィルタを粒径2ミクロンと0.4ミクロンのシリカ混合粒子を蒸留水に懸濁させたものに含浸させ、フィルタに対して5重量%のシリカ粒子を付着させた後、触媒成分の塩

の混合水溶液として硫酸銅と硫酸バナジウムと硫酸セシウムを溶かした水溶液にフィルタを含浸させ、凍結乾燥させた後、電気炉で900℃、5時間の焼成を行って、排ガス浄化用フィルタを作製し、これを第103実施例とした。

【0243】(評価例17)第65実施例と第102実施例～第103実施例における排ガス浄化用フィルタについて、評価例11と同様な方法により排ガス浄化試験を行った。

【0244】ディーゼルエンジンの作動開始からの差圧の変化について図9、図10を用いて説明する。

【0245】図9、図10はそれぞれ第65実施例、第102実施例～第103実施例における各排ガス浄化用フィルタ内の排ガス圧力の大気圧との差圧の経時変化を示す関係図である。図9、図10に示したように、フィルタのフッ酸処理あるいはシリカ粒子の担持が無い場合(第65実施例)、ディーゼルエンジンの作動開始から100分程度で差圧上昇が始まり、その後も継続的に差圧が高くなる傾向がみとめられる。また、フィルタを予めフッ酸処理を施したものの(第102実施例)またはフィルタに予め粒状のシリカを担持させたものの(第103実施例)は差圧の上昇が抑えられているのがわかる。これはフィルタをフッ酸処理することで触媒と排ガス中のパティキュレートとの接点が増加し、燃焼速度が高められたことによるものと考えられる。本実施例ではフィルタの酸処理としてフッ酸を用いたが他の酸でも同様な効果が期待できる。またフィルタに設けた粒状のシリカの代わりに粒状の耐熱性の無機材料であれば同様な効果が期待できる。

【0246】(実施例104) コージェライトのフィルタを濃度1%のフッ酸に6時間含浸し、乾燥器で乾燥した後、得られたフィルタに触媒成分の塩の混合水溶液として酢酸ランタン、酢酸ストロンチウム、酢酸コバルトをモル比で0.9:0.1:1を溶かした水溶液にフィルタを含浸させ、凍結乾燥させた後、電気炉で900℃、5時間の焼成を行って、触媒 LaSrCoO_3 を担持した排ガス浄化用フィルタを作製しこれを第104実施例とした。

【0247】(評価例18)第94実施例と第104実施例における排ガス浄化用フィルタについて、評価例11と同様な方法により排ガス浄化試験を行った。

【0248】ディーゼルエンジンの作動開始からの差圧の変化について図11を用いて説明する。

【0249】図11は第94実施例、第104実施例における各排ガス浄化用フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図である。図11に示したように、フィルタのフッ酸処理が無い場合(第94実施例)、ディーゼルエンジンの作動開始から100分程度で差圧上昇が始まり、その後も継続的に差圧が高くなる傾向がみとめられる。また、フィルタを予めフッ酸処

理を施したものの(第104実施例)は差圧の上昇が抑えられているのがわかる。これはフィルタをフッ酸処理することで触媒と排ガス中のパティキュレートとの接点が増加し、燃焼速度が高められたことによるものと考えられる。本実施例では触媒成分としてランタン、ストロンチウム、コバルトを用いたが他の触媒成分でも同様な効果が期待できる。

【0250】(実施例105) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Li}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。 α は $-0.04 < \alpha < +0.1$ の値を表す(以下同様)。

【0251】(実施例106) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ナトリウムをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Na}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0252】(実施例107) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸カリウムをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{K}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0253】(実施例108) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ルビジウムをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Rb}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0254】(実施例109) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸セシウムをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Cs}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0255】(実施例110) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ベリリウムをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Be}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0256】(実施例111) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸マグネシウムをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

て、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0274】(実施例129) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸タングステンをモル比が4.95:2:0.05となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{W}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0275】(評価例19) 第105実施例～第129実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0276】第105実施例～第129実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実験例5とともに(表11)に示した。

【0277】

【表11】

	触媒の組成	10%燃焼時の温度
実験例 5	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$	397℃
実施例105	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Li}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例106	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Na}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例107	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{K}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例108	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Rb}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例109	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Cs}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	384℃
実施例110	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Be}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	385℃
実施例111	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例112	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ca}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例113	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Sr}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例114	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ba}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例115	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例116	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例117	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	380℃
実施例118	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例119	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	384℃
実施例120	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	383℃
実施例121	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例122	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	383℃
実施例123	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例124	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例125	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例126	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例127	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例128	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ta}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例129	$\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{W}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$	384℃

【0278】(表11)に示したように、複合金属酸化物の銅の一部を他の金属で置換させた場合10%燃焼温度が低下し、活性が向上することがわかった。本実施例では複合金属化合物として $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ を用いたが、他の銅-バナジウム複合化合物でも同様な効果が期待できる。

【0279】(実施例130) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0280】(実施例131) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ナトリウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Na}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0281】(実施例132) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸カリウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0282】(実施例133) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ルビジウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Rb_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0283】(実施例134) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸セシウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Cs_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0284】(実施例135) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ベリリウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Be_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0285】(実施例136) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸マグネシウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Mg_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0286】(実施例137) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸カルシウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Ca_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0287】(実施例138) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ストロンチウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Sr_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0288】(実施例139) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸バリウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Ba_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0289】(実施例140) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸スカンジウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Sc_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0290】(実施例141) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸チタンをモル比が5:1.98:0.02と

なるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Ti_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0291】(実施例142) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸クロムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Cr_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0292】(実施例143) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸マンガンをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Mn_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0293】(実施例144) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸鉄をモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Fe_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0294】(実施例145) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸コバルトをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Co_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0295】(実施例146) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ニッケルをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Ni_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0296】(実施例147) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸亜鉛をモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Zn_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0297】(実施例148) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ガリウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $Cu_5V_{1.98}Ga_{0.02}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0298】(実施例149) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ゲルマニウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理

して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0299】(実施例150) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ジルコニウムをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0300】(実施例151) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸ニオブをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0301】(実施例152) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸モリブデンをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0302】(実施例153) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸タンタルをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0303】(実施例154) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸タングステンをモル比が5:1.98:0.02となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0304】(評価例20) 第130実施例～第154実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0305】第130実施例～第154実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実験例5とともに(表12)に示した。

【0306】

【表12】

	触媒の組成	10%燃焼時の温度
実験例 5	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$	397℃
実施例130	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	380℃
実施例131	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Na}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例132	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{K}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	388℃
実施例133	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Rb}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	385℃
実施例134	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Cs}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	384℃
実施例135	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Be}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	384℃
実施例136	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例137	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ca}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例138	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Sr}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例139	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ba}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例140	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Sc}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	384℃
実施例141	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	383℃
実施例142	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例143	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例144	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Fe}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例145	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例146	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例147	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Zn}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例148	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ga}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例149	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ge}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	385℃
実施例150	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例151	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例152	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	381℃
実施例153	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{Ta}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃
実施例154	$\text{Cu}_5\text{V}_{1.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_{10-\alpha}$	382℃

【0307】(表12)に示したように、複合金属酸化物のバナジウムの一部を他の金属で置換させた場合10%燃焼温度が低下し、活性が向上することがわかった。本実施例では複合金属化合物として $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ を用いたが、他の銅-バナジウム複合化合物でも同様な効果が期待できる。

【0308】(実施例155)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸リチウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0309】(実施例156)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ナトリウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0310】(実施例157)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸カリウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{K}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0311】(実施例158)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ルビジウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Rb}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0312】(実施例159)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸セシウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Cs}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0313】(実施例160)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ベリリウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Be}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0314】(実施例161)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸マグネシウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0315】(実施例162)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸カルシウムをモル比が1:0.99:

0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0316】(実施例163)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ストロンチウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0317】(実施例164)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸バリウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0318】(実施例165)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸スカンジウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0319】(実施例166)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸チタンをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0320】(実施例167)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸バナジウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0321】(実施例168)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸クロムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0322】(実施例169)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸マンガンをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0323】(実施例170)硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸鉄をモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理し

て、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0324】(実施例171) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸コバルトをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Co}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0325】(実施例172) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ニッケルをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0326】(実施例173) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸銅をモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0327】(実施例174) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸亜鉛をモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0328】(実施例175) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ガリウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Ga}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0329】(実施例176) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ゲルマニウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分

を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0330】(実施例177) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ジルコニウムをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0331】(実施例178) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸ニオブをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0332】(実施例179) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸タンタルをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0333】(実施例180) 硫酸銅とモリブデン酸アンモニウムと硝酸タングステンをモル比が1:0.99:0.01となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成 $\text{CuMo}_{0.99}\text{W}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0334】(評価例21) 第155実施例～第180実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0335】第155実施例～第180実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実験例10とともに(表13)に示した。

【0336】

【表13】

	触媒の組成	10%燃焼時の温度
実験例 10	CuMoO_4	418℃
実施例 155	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Li}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 156	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Na}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 157	$\text{CuMo}_{0.9}\text{K}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 158	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Rb}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	401℃
実施例 159	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Cs}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 160	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Be}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 161	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 162	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Ca}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 163	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 164	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Ba}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	401℃
実施例 165	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Sc}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	401℃
実施例 166	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 167	$\text{CuMo}_{0.9}\text{V}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 168	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	398℃
実施例 169	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	399℃
実施例 170	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 171	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	399℃
実施例 172	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Ni}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 173	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Cu}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 174	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 175	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Ga}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃
実施例 176	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	401℃
実施例 177	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 178	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	402℃
実施例 179	$\text{CuMo}_{0.9}\text{Ta}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	401℃
実施例 180	$\text{CuMo}_{0.9}\text{W}_{0.01}\text{O}_{4-\alpha}$	400℃

【0337】(表13)に示したように、複合金属酸化物のモリブデンの一部を他の金属で置換させた場合10%燃焼温度が低下し、活性が向上することがわかった。本実施例では複合金属化合物として CuMoO_4 を用いたが、他の銅-モリブデン複合化合物でも同様な効果が期待できる。

【0338】(実施例181)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が4.9995:2:0.0005となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{Cu}_{4.9995}\text{V}_2\text{Li}_{0.0005}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0339】(実施例182)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が4.995:2:0.005となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{Cu}_{4.995}\text{V}_2\text{Li}_{0.005}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0340】(実施例183)硫酸銅と酸化硫酸バナジ

ウムと硝酸リチウムをモル比が3.5:2:1.5となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{Cu}_{3.5}\text{V}_2\text{Li}_{1.5}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0341】(実施例184)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が2.5:2:2.5となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{Cu}_{2.5}\text{V}_2\text{Li}_{2.5}\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0342】(実施例185)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が2:2:3となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{Li}_3\text{O}_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0343】(評価例22)第181実施例～第185実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と

同様な方法により燃焼実験を行った。

【0344】第181実施例～第185実施例における
排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実験例5、実施例

105とともに(表14)に示した。

【0345】
【表14】

	触媒の組成	10%燃焼 時の温度
実験例 5	$Cu_5V_2O_{10}$	397℃
実験例 181	$Cu_{4.9995}V_2Li_{0.0005}O_{10-\alpha}$	395℃
実験例 182	$Cu_{4.995}V_2Li_{0.005}O_{10-\alpha}$	388℃
実験例 105	$Cu_{4.95}V_2Li_{0.05}O_{10-\alpha}$	382℃
実施例 183	$Cu_{3.5}V_2Li_{1.5}O_{10-\alpha}$	387℃
実施例 184	$Cu_{2.5}V_2Li_{2.5}O_{10-\alpha}$	393℃
実施例 185	$Cu_2V_2Li_3O_{10-\alpha}$	404℃

【0346】(表14)に示したように、複合金属酸化物の銅のリチウム金属による置換率が0.001%よりも小さくなると原子価制御の効果が見られなくなり、0.3%よりも大きくなると金属酸化物の構造自体が変化してしまい活性が劣化してしまうため、いずれも好ましくない。また、置換率が0.0001%よりも小さくなると、また0.5よりも大きくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくないことがわかった。本実施例では置換金属としてリチウムを用いたが他の置換金属でも同様な効果が期待できる。

【0347】(実施例186)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が5:1.9998:0.0002となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $Cu_5V_{1.9998}Li_{0.0002}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0348】(実施例187)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が5:1.998:0.002となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $Cu_5V_{1.998}Li_{0.002}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0349】(実施例188)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が5:1.4:0.6とな

るように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $Cu_5V_{1.4}Li_{0.6}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0350】(実施例189)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が5:1:1となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $Cu_5V_1Li_1O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0351】(実施例190)硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が5:0.8:1.2となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $Cu_5V_{0.8}Li_{1.2}O_{10-\alpha}$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0352】(評価例23)第186実施例～第190実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0353】第181実施例～第190実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実験例5、実施例130とともに(表15)に示した。

【0354】
【表15】

	触媒の組成	10%燃焼 時の温度
実験例 5	$Cu_5V_2O_{10}$	397℃
実験例 186	$Cu_5V_{1.9998}Li_{0.0002}O_{10-\alpha}$	396℃
実験例 187	$Cu_5V_{1.998}Li_{0.002}O_{10-\alpha}$	387℃
実験例 130	$Cu_5V_{1.95}Li_{0.05}O_{10-\alpha}$	380℃
実施例 188	$Cu_5V_{1.4}Li_{0.6}O_{10-\alpha}$	386℃
実施例 189	$Cu_5V_1Li_1O_{10-\alpha}$	394℃
実施例 190	$Cu_5V_{0.8}Li_{1.2}O_{10-\alpha}$	398℃

【0355】(表15)に示したように、複合金属酸化

物のバナジウムのリチウム金属による置換率が0.00

1%よりも小さくなると原子価制御の効果が見られなくなり、0.3%よりも大きくなると金属酸化物の構造自体が変化してしまい活性が劣化してしまうため、いずれも好ましくない。また、置換率が0.0001%よりも小さくなると、また0.5%よりも大きくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくないことがわかった。本実施例では置換金属としてリチウムを用いたが他の置換金属でも同様な効果が期待できる。

【0356】(実施例191) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が1:0.9999:0.0001となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{CuMo}_{0.9999}\text{Li}_{0.0001}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0357】(実施例192) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が1:0.999:0.001となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{CuMo}_{0.999}\text{Li}_{0.001}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0358】(実施例193) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が1:0.7:0.3となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固さ

せてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{CuV}_{0.7}\text{Li}_{0.3}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0359】(実施例194) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が1:0.5:0.5となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{CuV}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0360】(実施例195) 硫酸銅と酸化硫酸バナジウムと硝酸リチウムをモル比が1:0.4:0.6となるように、水に混合溶解した後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して、理論組成が $\text{CuV}_{0.4}\text{Li}_{0.6}\text{O}_4-\alpha$ で与えられる複合金属酸化物を作製した。

【0361】(評価例24) 第191実施例～第195実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0362】第191実施例～第195実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実験例10、実施例155とともに(表16)に示した。

【0363】

【表16】

	触媒の組成	10%燃焼時の温度
実験例 10	$\text{CuMoO}_4-\alpha$	416℃
実験例 191	$\text{CuMo}_{0.9999}\text{Li}_{0.0001}\text{O}_4-\alpha$	415℃
実験例 192	$\text{CuMo}_{0.999}\text{Li}_{0.001}\text{O}_4-\alpha$	401℃
実験例 155	$\text{CuMo}_{0.99}\text{Li}_{0.01}\text{O}_4-\alpha$	400℃
実施例 193	$\text{CuV}_{0.7}\text{Li}_{0.3}\text{O}_4-\alpha$	402℃
実施例 194	$\text{CuV}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4-\alpha$	413℃
実施例 195	$\text{CuV}_{0.4}\text{Li}_{0.6}\text{O}_4-\alpha$	420℃

【0364】(表16)に示したように、複合金属酸化物のモリブデンのリチウム金属による置換率が0.001%よりも小さくなると原子価制御の効果が見られなくなり、0.3%よりも大きくなると金属酸化物の構造自体が変化してしまい活性が劣化してしまうため、いずれも好ましくない。また、置換率が0.0001%よりも小さくなると、また0.5%よりも大きくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくないことがわかった。本実施例では置換金属としてリチウムを用いたが他の置換金属でも同様な効果が期待できる。

【0365】(実施例196) 硫酸セシウムと硫酸リチウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100(Cs:Li:Cu)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0366】(実施例197) 硫酸セシウムと硫酸ナト

リウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100(Cs:Na:Cu)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0367】(実施例198) 硫酸セシウムと硫酸カリウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100(Cs:K:Cu)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0368】(実施例199) 硫酸セシウムと硫酸ルビジウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100(Cs:Rb:Cu)で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0369】(実施例200) 硫酸セシウムと硫酸ベリリウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:

35:100 (Cs:Be:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。(実施例201) 硫酸セシウムと硫酸マグネシウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100 (Cs:Mg:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0370】(実施例202) 硫酸セシウムと硫酸カルシウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100 (Cs:Ca:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0371】(実施例203) 硫酸セシウムと硫酸ストロンチウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100 (Cs:Sr:Cu) で懸濁させた

後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0372】(実施例204) 硫酸セシウムと硫酸バリウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比65:35:100 (Cs:Ba:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0373】(評価例25) 第196実施例～第204実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0374】第196実施例～第204実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実施例1とともに(表17)に示した。

【0375】

【表17】

	触媒の組成	(組成モル比)	10%燃焼時の温度
実験例 1	硫酸Cs+酸化Cu	1:1	398℃
実験例 196	硫酸Cs+硫酸Li+酸化Cu	65:35:100	377℃
実験例 197	硫酸Cs+硫酸Na+酸化Cu	65:35:100	374℃
実験例 198	硫酸Cs+硫酸K+酸化Cu	65:35:100	364℃
実験例 199	硫酸Cs+硫酸Rb+酸化Cu	65:35:100	372℃
実施例 200	硫酸Cs+硫酸Be+酸化Cu	65:35:100	377℃
実施例 201	硫酸Cs+硫酸Mg+酸化Cu	65:35:100	379℃
実施例 202	硫酸Cs+硫酸Ca+酸化Cu	65:35:100	375℃
実施例 203	硫酸Cs+硫酸Sr+酸化Cu	65:35:100	374℃
実施例 204	硫酸Cs+硫酸Ba+酸化Cu	65:35:100	372℃

【0376】(表17)に示したように、酸化銅に加える硫酸塩として硫酸セシウムだけを加えるよりも硫酸セシウムと硫酸アルカリ金属または硫酸アルカリ土類金属を加えると活性の向上が見られる。とくに硫酸セシウムと硫酸カリウムの場合が特に活性の向上が大きいことがわかった。本実施例では金属酸化物として酸化銅を用いたが他の金属酸化物を用いても同様な効果が期待できる。

【0377】(実施例205) 硫酸セシウムと硫酸カリウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比90:10:100 (Cs:K:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0378】(実施例206) 硫酸セシウムと硫酸カリウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比80:20:100 (Cs:K:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0379】(実施例207) 硫酸セシウムと硫酸カリウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比40:60:100 (Cs:K:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0380】(実施例208) 硫酸セシウムと硫酸カリウムを溶かした水溶液に酸化銅の粉末をモル比30:70:100 (Cs:K:Cu) で懸濁させた後、水分を蒸発させ乾固させてから、電気炉内で900℃で5時間熱処理して排ガス浄化用触媒を得た。

【0381】(評価例26) 第205実施例～第208実施例における排ガス浄化触媒について、第1評価例と同様な方法により燃焼実験を行った。

【0382】第205実施例～第208実施例における排ガス浄化用触媒の10%燃焼温度を実施例1、実施例4、実施例198とともに(表18)に示した。

【0383】

【表18】

	触媒の組成	(組成モル比)	10%燃焼時の温度
実施例 1	硫酸Cs + 酸化Cu	1 : 1	398℃
実施例 205	硫酸Cs + 硫酸K + 酸化Cu	90:10:100	387℃
実施例 206	硫酸Cs + 硫酸K + 酸化Cu	80:20:100	368℃
実施例 198	硫酸Cs + 硫酸K + 酸化Cu	65:35:100	364℃
実施例 207	硫酸Cs + 硫酸K + 酸化Cu	40:60:100	367℃
実施例 208	硫酸Cs + 硫酸K + 酸化Cu	30:70:100	396℃
実施例 4	硫酸K + 酸化Cu	1 : 1	407℃

【0384】(表18)に示したように、酸化銅に加える硫酸塩として硫酸セシウムと硫酸カリウムを加えた場合、硫酸セシウムと硫酸カリウムのモル比が8:2よりも大きくなる、もしくは4:6より小さくなると融点の低下が見られなくなり好ましくなく、また、モル比が9:1よりも大きくなる、もしくは3:7よりも小さくなると、上記の傾向が著しくなるため特に好ましくないことがわかった。

【0385】

【発明の効果】以上のように本発明の排ガス浄化用触媒によれば、パティキュレート燃焼に高い触媒活性を有し、耐熱性や硫黄酸化物に対する耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒を提供できることから、排ガス温度に近い低温で排ガス中のパティキュレートを燃焼除去できるとともに、長期間にわたって高い触媒活性を維持することができるという優れた効果が得られる。

【0386】また、本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法によれば、パティキュレート燃焼に高い触媒活性を有し、耐熱性や硫黄酸化物に対する耐被毒性に優れた排ガス浄化用触媒を簡便にかつ量産性よく製造できることから、触媒作用及び耐久性に優れた排ガス浄化用触媒を低コストで量産することができるという優れた効果が得られる。

【0387】また、本発明の排ガス浄化フィルタによれば、排ガス浄化率が高くかつ耐久性に優れた排ガス浄化フィルタを提供することができるという優れた効果が得られる。

【0388】また、本発明の排ガス浄化装置によれば、構成が簡単で排ガス浄化特性に優れた排ガス浄化装置を提供することができるという優れた効果が得られる。

【0389】また、本発明は排ガス浄化フィルタによれば、フィルタに担持された触媒成分が熱によりフィルタ内部に拡散して触媒活性が劣化することを抑制する効果が得られる。

【0390】また、本発明の排ガス浄化フィルタによれば、フィルタに担持させた触媒と除去すべき排ガス成分

との接点を増加させることができ燃焼除去速度を増加させるという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第48実施例～第53実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図2】第54実施例及び第5比較例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図3】第58実施例～第65実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図4】第65実施例、第66実施例～第72実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図5】第65実施例、第73実施例～第79実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図6】第65実施例、第80実施例～第86実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図7】第87実施例～第94実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

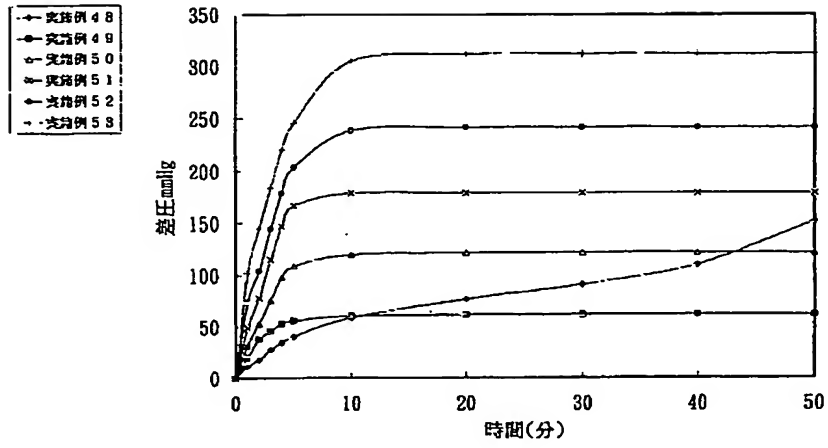
【図8】第94実施例～第101実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図9】第65実施例、第102実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

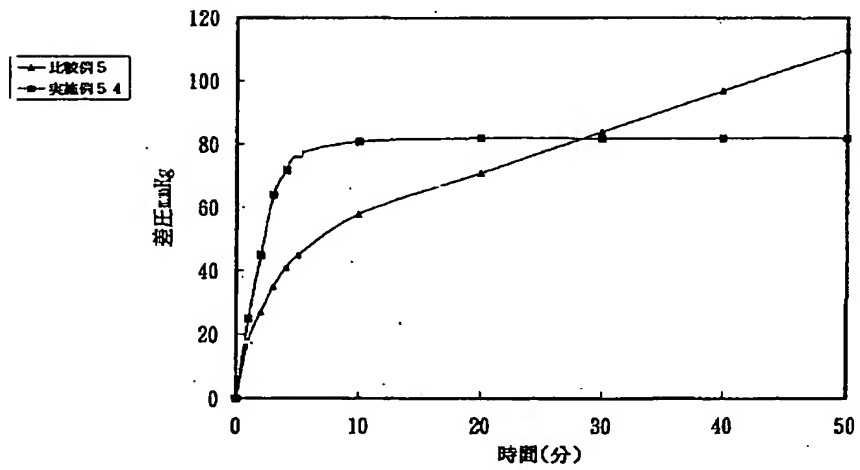
【図10】第65実施例、第103実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

【図11】第94実施例、第104実施例における各排ガス浄化フィルタ内の排ガス圧力と大気圧との差圧の経時変化を示す関係図

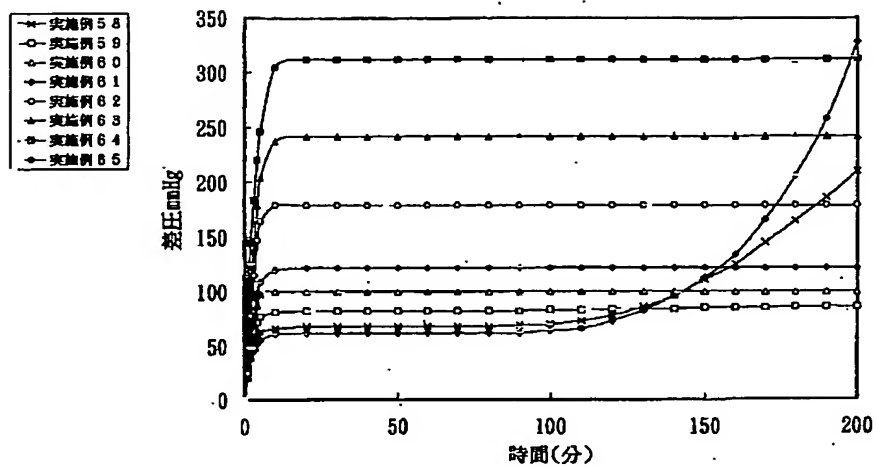
【図1】



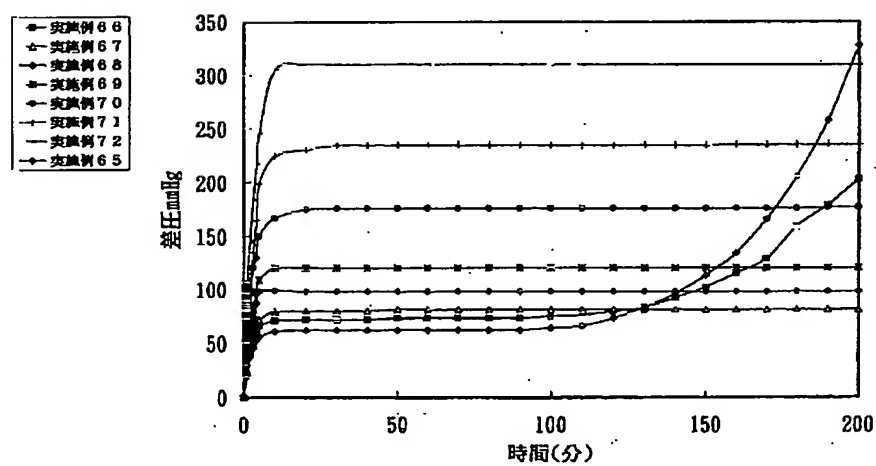
【図2】



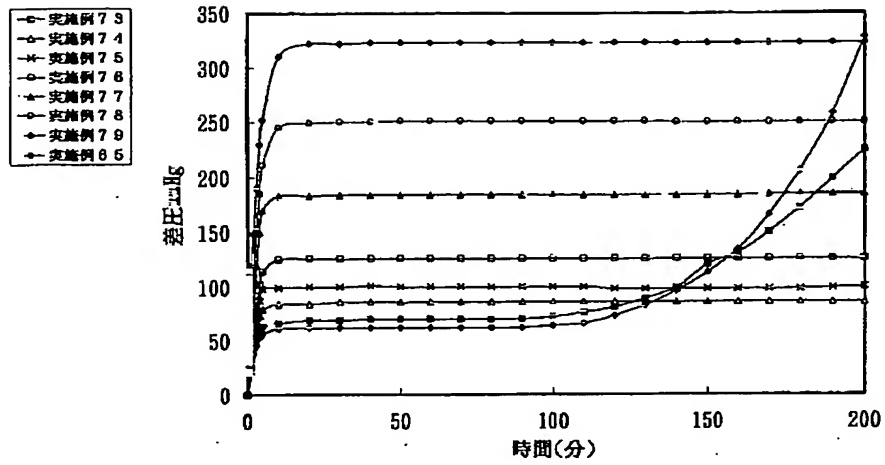
【図3】



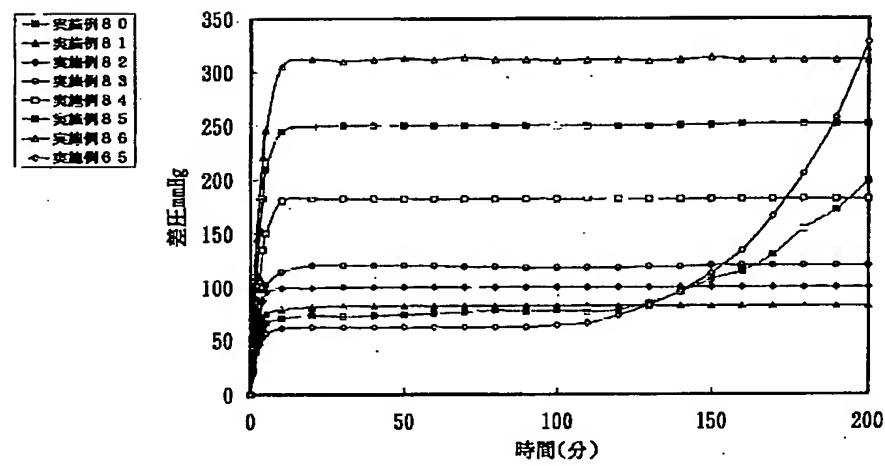
【図4】



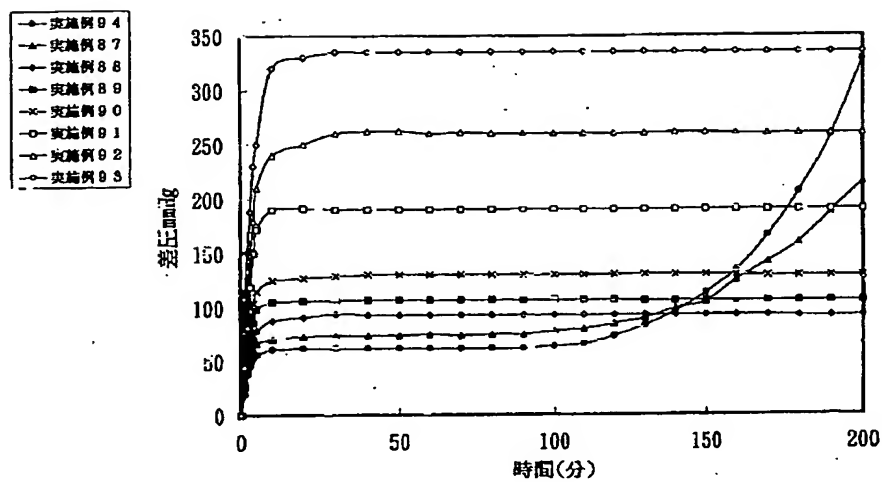
【図5】



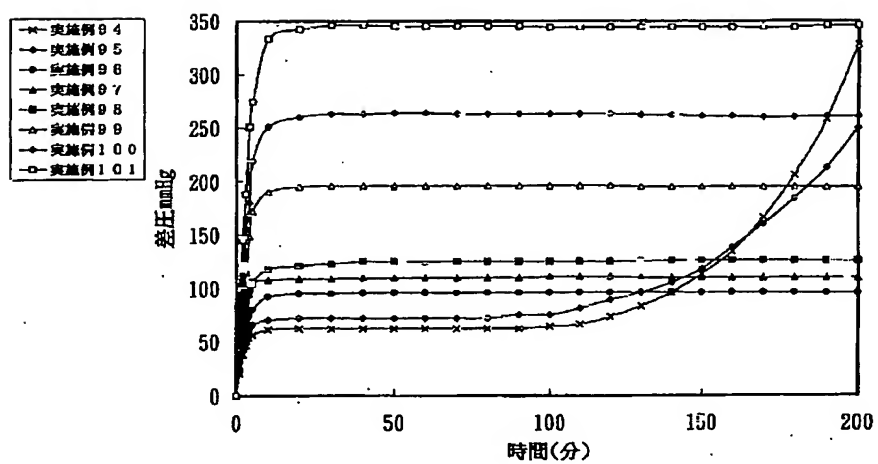
【図6】



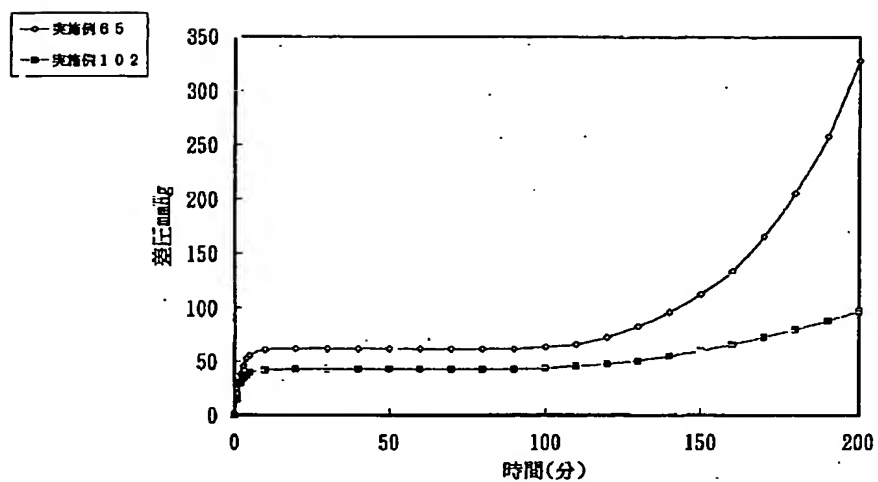
【図7】



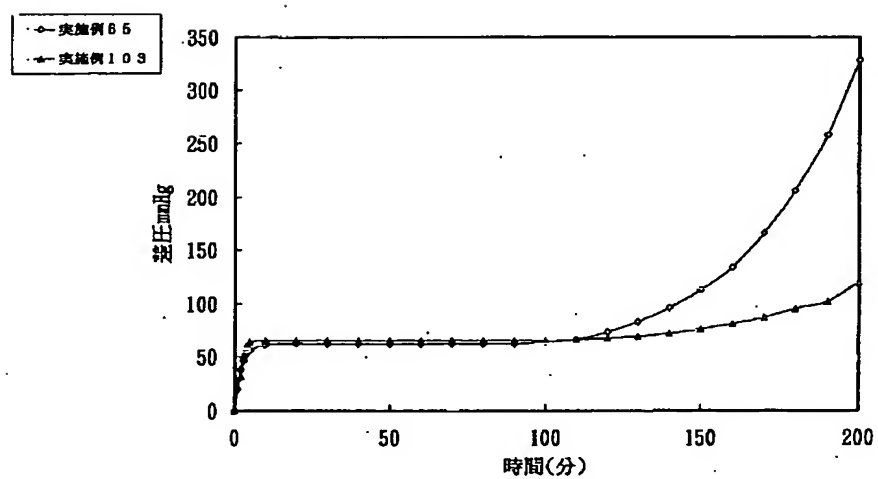
【図8】



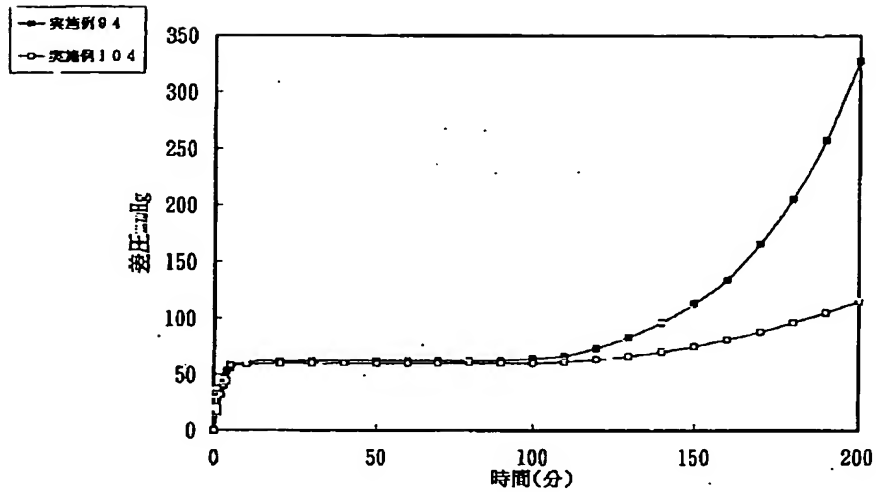
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

F01N 3/10
3/28
7/08

識別記号

ZAB
301

FI

F01N 7/08
B01D 53/36

Z

ZAB
103C
104B

(72)発明者 有田 雅昭

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the exhaust gas purge which equipped with the emission-gas-purification filter the catalyst for emission gas purification which burns the particulate (a solid-state-like carbon particle, a liquid, or the solid-state-like amount hydrocarbon particle of macromolecules) contained in the exhaust gas discharged from a diesel power plant, and purifies exhaust gas and its manufacture approach, and the emission-gas-purification filter list which supported the catalyst for emission gas purification.

[0002]

[Description of the Prior Art] The particle diameter tends to float in atmospheric air by about 1 micrometer or less, and the particulate contained in exhaust gas from a diesel power plant tends to be incorporated by the body at the time of breathing. Moreover, since this particulate also contains the cancerating substance, the regulation about the particulate discharge from a diesel power plant is being tightened up.

[0003] After carrying out uptake of the particulate with the emission-gas-purification filter which consists of a heat-resistant ceramic filter as one of the approaches which removes the particulate from exhaust gas, an emission-gas-purification filter is heated with heating means, such as a burner and a heater, a particulate is burned and there is the approach of changing and emitting to carbon dioxide gas. Moreover, as an emission-gas-purification filter, the catalyst for emission gas purification which becomes the above-mentioned ceramic filter from a metallic oxide etc. can be supported, and the particulate by which uptake was carried out in this case can be burned more at low temperature by the catalysis of the catalyst for emission gas purification.

[0004] If a particulate can be burned at exhaust gas temperature using the emission-gas-purification filter which supported such a catalyst for emission gas purification, it is not necessary to arrange a heating means in an exhaust gas purge, and the configuration of an exhaust gas purge can be simplified.

[0005] However, it is difficult to fully burn a particulate at exhaust gas temperature also about the emission-gas-purification filter which supported the catalyst for emission gas purification with the present condition, and concomitant use with a heating means is indispensable. Therefore, development of the catalyst for emission gas purification which has the high catalytic activity which can burn a particulate at low temperature more is desired.

[0006] It is known that the thing using metallic oxides, such as Cu and V, as a catalyst for emission gas purification has comparatively high activity until now. For example, the catalyst for emission gas purification which becomes JP,58-143840,A (it is hereafter called an I number official report for short.) from the compound metallic oxide containing Cu and V is indicated. Moreover, the catalyst for emission gas purification which added alkali metal to metallic oxides, such as Cu, V, and Mo, is indicated by JP,58-174236,A (it is hereafter called a RO number official report for short.).

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the exhaust gas purge had the following technical

problems in the catalyst for emission gas purification and emission-gas-purification filter list of the above-mentioned former.

[0008] 1) Since the emission-gas-purification filter which supported the catalyst for emission gas purification of a publication and this in the I number official report does not have the catalytic activity of the catalyst for emission gas purification as high as it can fully burn a particulate at low temperature, PATIKYURE by which uptake was carried out to the exhaust gas filter cannot be burned at exhaust gas temperature.

[0009] 2) In the baking process at the time of manufacturing the catalyst for emission gas purification, an alkali-metal salt decomposes, and it cannot disperse with heat, or it cannot serve as [it cannot become a reactant high alkali-metal oxide, and / the catalyst for emission gas purification given in a RO number official report cannot react with other metallic oxides which live together,] a low compound metallic oxide (for example, LiVO_2 grade) of activity, and cannot acquire high catalytic activity.

[0010] 3) Since the catalyst for emission gas purification does not have so high thermal resistance in the heat or the particulate heat of combustion of exhaust gas, the emission-gas-purification filter using the catalyst for emission gas purification given in a RO number official report is difficult to maintain high catalytic activity that it is easy to heat-deteriorate, and has a problem also about the opposite poisoning nature to the sulfur oxide in exhaust gas.

[0011] 4) In the conventional exhaust gas purge, since it cannot send to an emission-gas-purification filter, maintaining the exhaust gas emitted from a diesel power plant at an elevated temperature, exhaust gas temperature cannot fall and particulate combustion temperature cannot be made high.

[0012] This invention solves the above-mentioned conventional technical problem, and it has high catalytic activity in particulate combustion. Offer of the catalyst for emission gas purification excellent in thermal resistance or the poisoning-proof nature to a sulfur oxide, And offer of the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification that the catalyst for emission gas purification which has high catalytic activity in particulate combustion, and was excellent in thermal resistance or the poisoning-proof nature to a sulfur oxide can be manufactured with simple and sufficient mass-production nature, It aims at offer of the emission-gas-purification filter the rate of emission gas purification excelled [filter] in endurance highly, and offer of the exhaust gas purge which was easy to constitute for the list and was excellent in the emission-gas-purification property.

[0013] 5) By heating the catalyst component supported in the exhaust gas filter, it is spread inside a filter and the activity of a catalyst deteriorates.

[0014] This invention solves the above-mentioned conventional technical problem, and aims at offer of the exhaust gas clarifying filter which has an interlayer for controlling diffusion of the catalyst component to a filter.

[0015] 6) A contact with the exhaust gas component which should be removed cannot fully carry out combustion removal of the catalyst supported in the exhaust gas filter few.

[0016] This invention solves the above-mentioned conventional technical problem, and or it carries out acid treatment of the filter beforehand, it aims at making the contact of a catalyst and the exhaust gas component which should be removed increase to a filter by preparing a granular heat-resistant inorganic material, and making the rate of combustion of a catalyst increase.

[0017] 7) Activity sufficient in the metal multiple oxide containing the oxide of conventional copper, vanadium, and molybdenum or copper, vanadium, and molybdenum is not acquired.

[0018] This invention solves the above-mentioned conventional technical problem, and it aims at raising the combustion activity over the particulate in exhaust gas by having made other alkali metal, alkaline earth metal, or transition metals permute some of copper, vanadium, and molybdenum, and controlling the valence of a metallic oxide.

[0019] 8) Aim at this invention raising the activity in the catalyst of the conventional metallic-oxide + sulfate, and increasing the contact of a catalyst by reducing the melting point by adding cesium sulfate and potassium sulfate as a sulfate, and raising the combustion activity over the particulate in exhaust gas.

[0020]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, the catalyst for emission gas purification of this invention consists of a configuration containing the sulfate which consists of a sulfate which consists of a metallic oxide and one or more alkali metal in Li, Na, K, Rb, and Cs, and/or one or more alkaline earth metal in Be, Mg, calcium, Sr, and Ba.

[0021] It has high catalytic activity in particulate combustion, and this configuration enables it to offer the catalyst for emission gas purification excellent in thermal resistance or the poisoning-proof nature to a sulfur oxide.

[0022] Moreover, the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification of this invention consists of a configuration equipped with the mixed process which mixes a metallic oxide or a compound metallic oxide in a sulfate water solution, and the heat treatment process which heat-treats the mixed powder which is made to harden by drying the mixed solution obtained according to the mixed process, and is obtained.

[0023] It has high catalytic activity in particulate combustion, and this configuration enables it to offer the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification that the catalyst for emission gas purification excellent in thermal resistance or the poisoning-proof nature to a sulfur oxide can be manufactured with simple and sufficient mass-production nature.

[0024] Moreover, the exhaust gas clarifying filter of this invention consists of a configuration of having the shape of a honeycomb, a tabular ceramic filter, and the catalyst for emission gas purification of this invention.

[0025] By this configuration, the rate of emission gas purification becomes possible [offering the emission-gas-purification filter which was highly excellent in endurance].

[0026] Moreover, the exhaust gas purge of this invention consists of a configuration equipped with the container which contains the emission-gas-purification filter and emission-gas-purification filter of this invention, the emission inlet port formed in one flank of a container, and the emission outlet formed in the other flanks of a container.

[0027] By this configuration, a configuration is easy and becomes possible [offering the exhaust gas purge excellent in the emission-gas-purification property].

[0028] It enables the emission-gas-purification filter of this invention to control the diffusion to the filter of a catalyst component by preparing one or more of a silica without a catalyst component and reactivity, a zirconia, a titania, and aluminas on a filter. Moreover, or it carries out acid treatment of the filter beforehand, the contact of a catalyst and the exhaust gas component which should be removed can be made to increase to a filter by preparing a granular silica.

[0029]

[Embodiment of the Invention] Invention of this invention according to claim 1 A metallic oxide, and Li, Na, K, The sulfate which consists of a sulfate which consists of one or more alkali metal in Rb and Cs, and/or one or more alkaline earth metal in Be, Mg, calcium, Sr, and Ba, *****, while being able to raise the catalytic activity of a metallic oxide by considering as things and mixing the sulfate of alkali metal and/or alkaline earth metal to a metallic oxide It has an operation that high catalytic activity is maintainable to particulate combustion by using the sulfate which has thermal the most stable and high thermal resistance compared with a nitrate, acetate, a carbonate, a chloride, etc., and was excellent in the poisoning-proof nature by the sulfur oxide.

[0030] In invention according to claim 1, a metallic oxide presupposes invention of this invention according to claim 2 that one or more metals in V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, Sn, and Pb are included, and it has an operation that the catalyst for emission gas purification with more high catalytic activity is acquired to particulate combustion also in various metallic oxides.

[0031] In invention given in claim 1 or any 1 of 2, invention of this invention according to claim 3 decides that a sulfate is cesium sulfate, and has an operation that high catalytic activity can be especially given to a metallic oxide also in a sulfate.

[0032] In invention given in claim 1 or any 1 of 3, invention of this invention according to claim 4 decides that a metallic oxide is copper oxide, and has an operation that cheap and high catalytic activity is acquired also in a metallic oxide.

[0033] In invention given in any 1 of the claims 1-3, invention of this invention according to claim 5 decides that a metallic oxide is a vanadium oxide or molybdenum oxide, and has an operation that higher catalytic activity is acquired compared with other metallic oxides like copper oxide.

[0034] In invention given in any 1 of the claims 1-3, invention of this invention according to claim 6 decides that a metallic oxide is a multiple oxide of copper, vanadium or copper, and molybdenum, and has an operation that higher catalytic activity can be acquired, compared with the case where oxidization copper, a vanadium oxide, and molybdenum oxide are respectively mixed with a sulfate independently.

[0035] Copper:vanadium [in / on invention according to claim 6 and / in invention of this invention according to claim 7 / a compound metallic oxide], or copper: The mole ratio of molybdenum decides to be 1:1 to 4:1, and has an operation that the catalysis of each metallic oxide of copper, vanadium or copper, and molybdenum can be raised commutatively.

[0036] Invention of this invention according to claim 8 decides that a compound metallic oxide is set to claim 6 or any 1 of 7 or more from one of CuVO_3 , $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, and the $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ in invention of a publication, and has an operation that especially high catalytic activity can be acquired also in the compound metallic oxide of copper and vanadium.

[0037] Invention of this invention according to claim 9 decides that a compound metallic oxide consists or more of one of CuMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, and the $\text{Cu}_2\text{MoO}(\text{s})_5$ in invention given in the inside 1 [any] of claims 6 or 7, and has an operation that especially high catalytic activity can be acquired also in the compound metallic oxide of copper and molybdenum.

[0038] Invention of this invention according to claim 10 has an operation that the mole ratio of a metallic-oxide:sulfate can raise more improvement in the catalytic activity of 9:1-1:9, and the metallic oxide (a compound metallic oxide is included) by supposing preferably 2:1-1:5, and that it is 1:1-1:2 more preferably, and mixing with a sulfate.

[0039] Metallic oxide: Since the inclination for the catalysis which a metallic oxide has to no longer be obtained fully is produced as the inclination for improvement in catalytic activity to no longer be notably accepted when the mole ratio of a sulfate mixes a sulfate as a sulfate becomes small rather than 1:1 is produced and a sulfate becomes large rather than 1:2, neither is desirable. Moreover, a metallic oxide: If a sulfate becomes small especially rather than 9:1 as a sulfate becomes [the mole ratio of a sulfate] small rather than 2:1, and if a sulfate becomes large especially rather than 1:9 as a sulfate becomes large rather than 1:5, especially since the above-mentioned inclination becomes remarkable, it is not desirable.

[0040] Invention of this invention according to claim 11 decides that one or more noble metals of Pt, Pd, and Rh are included, and has an operation that the catalytic activity over combustion of further a particulate can be raised, by the catalysis of noble metals.

[0041] Invention of this invention according to claim 12 has an operation that the mole ratio of metallic-oxide:noble metals can raise more improvement in the catalytic activity by supposing 100:1-3:1, and that it is 30:1-10:1 preferably, and mixing noble metals.

[0042] Metallic oxide: Since the inclination for the catalysis which a metallic oxide (a compound metallic oxide is included) has to no longer be obtained fully will be produced if the inclination for the remarkable improvement in the catalytic activity by the mole ratio of noble metals mixing noble metals if noble metals become small rather than 30:1 to no longer be accepted is produced and it becomes large rather than 10:1, neither is desirable. Moreover, a metallic oxide: If noble metals become [the mole ratio of noble metals] small rather than 100:1, and if noble metals become large rather than 3:1, especially since the above-mentioned inclination becomes remarkable, it is not desirable.

[0043] Invention of this invention according to claim 13 decides to have had the mixed process which mixes a metallic oxide or a compound metallic oxide in a sulfate water solution, and the heat treatment process which heat-treats the mixed powder which is made to harden by drying the mixed solution obtained according to the mixed process, and is obtained, it has high catalytic activity in particulate combustion, and it has an operation that the catalyst for emission gas purification excellent in thermal resistance or the poisoning-proof nature to a sulfur oxide can manufacture with simple and sufficient mass-production nature.

[0044] Invention of this invention according to claim 14 The shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter, The catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-12 supported on the ceramic filter, By having decided to ****, having had high catalytic activity and having the catalyst for emission gas purification excellent in thermal resistance and poisoning-proof nature, the rate of emission gas purification of an exhaust gas filter is raised, and it has an operation that endurance can be raised.

[0045] In invention according to claim 14, invention of this invention according to claim 15 has an operation that the rise of the pressure loss in an exhaust gas filter can be prevented, while the weight ratio of the catalyst for emission gas purification to a ceramic filter decides to be 10wt(s)% - 40wt% preferably and maintains the high rate of emission gas purification 5wt% - 50wt%.

[0046] Since the inclination for sufficient catalysis by the catalyst for emission gas purification to no longer be obtained as the weight ratio of the catalyst for emission gas purification to a ceramic filter becomes smaller than 10wt% is produced, and the inclination for a pressure loss to become high is produced from immediately after particulate uptake initiation as it becomes large rather than 40wt%, neither is desirable. Moreover, especially since the above-mentioned inclination becomes remarkable, it is not desirable, as the weight ratio of the catalyst for emission gas purification to a ceramic filter becomes smaller than 5wt%, and as it becomes larger than 40wt(s)%.

[0047] Invention of this invention according to claim 16 The shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter, The silica prepared on said ceramic filter, a zirconia, a titania, and the coating layer that consists or more of at least one of the silica aluminas, It supposes that it has the catalyst for emission gas purification supported on said coating layer, and the diffusion to the filter of a catalyst component is controlled by preparing an interlayer in a filter beforehand, and it has the operation which raises the endurance of a catalyst.

[0048] In invention according to claim 16, invention of this invention according to claim 17 decides that the thickness of the coating layer prepared on said ceramic filter is 1 micrometer - 1000 micrometers, and has the operation which controls the diffusion to the filter of a catalyst component by preparing an interlayer in a filter beforehand. Since the inclination for immediately after particulate uptake to a pressure loss to become it high that a catalyst component is spread in a filter exceeding an interlayer as the thickness of the interlayer to a filter is 1 micrometer or less, and it is 1000 micrometers or more is produced, neither is desirable.

[0049] The surface area of a filter has the operation which makes the contact of increase, the supported catalyst, and the exhaust gas component which should be removed increase by invention of this invention according to claim 18 processing the shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter from an acid, deciding to have established the catalyst for emission gas purification on said ceramic filter, and carrying out acid treatment of the filter beforehand.

[0050] Invention of this invention according to claim 19 The shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter, The silica prepared on said ceramic filter, a zirconia, a titania, and the coating layer that consists or more of at least one of the silica aluminas, It supposes that it has the catalyst for emission gas purification of a publication in any 1 of the claims 1-12 supported on said coating layer, and has control ***** for the diffusion to the filter of a catalyst component by preparing an interlayer in a filter beforehand.

[0051] The surface area of a filter has the operation which makes the contact of increase, the supported catalyst, and the exhaust gas component which should be removed increase by invention of this invention according to claim 20 processing the shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter from an acid, deciding to support the emission-gas-purification catalyst of a publication on said ceramic filter any 1 of the claims 1-12, and carrying out acid treatment of the filter beforehand.

[0052] Invention of this invention according to claim 21 The shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter, The catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-12 supported on the heat-resistant inorganic material prepared on said ceramic filter, and said heat-resistant inorganic material, By supposing that it **** and preparing a granular heat-resistant inorganic material in a filter beforehand, the increase of the surface area of a filter, Invention of this invention which has the

operation which makes the contact of the supported catalyst and the exhaust gas component which should be removed increase according to claim 22 An emission-gas-purification filter given in any 1 of the claims 14-21, It supposes that it had the container which contains an emission-gas-purification filter, the emission inlet port formed in one flank of a container, and the emission outlet formed in the other flanks of a container, and has an operation that a configuration becomes it is easy and possible [offering the exhaust gas purge excellent in the emission-gas-purification property].

[0053] In invention according to claim 22, or invention of this invention according to claim 23 was arranged in the container, it decides to have the heating means which approached the container and was arranged, and when exhaust gas temperature is lower than a particulate combustion temperature, it heats exhaust gas and an exhaust gas filter, and it has an operation that particulate combustion can be promoted.

[0054] Invention of this invention according to claim 24 decides to have the heat insulation means arranged in the perimeter of the communication trunk which connects an engine with a container and/or an emission inlet port in invention according to claim 22 or 23, prevents that exhaust gas temperature falls until it flows into an exhaust gas filter, and has an operation that particulate combustion in exhaust gas temperature can be enabled.

[0055] Invention of this invention according to claim 25 decides that an exhaust gas purge approaches an engine manifold and is arranged in any 1 of the claims 22-24 in invention of a publication, prevents that exhaust gas temperature falls until it flows into an exhaust gas filter, and has an operation that particulate combustion in exhaust gas temperature can be enabled.

[0056] Invention of this invention according to claim 26 some copper contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0057] Invention of this invention according to claim 27 some copper contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0058] Invention of this invention according to claim 28 some copper contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0059] Invention of this invention according to claim 29 a part of vanadium contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0060] Invention of this invention according to claim 30 a part of vanadium contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0061] Invention of this invention according to claim 31 a part of vanadium contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0062] Invention of this invention according to claim 32 some molybdenum contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0063] Invention of this invention according to claim 33 some molybdenum contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by

permuted by V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0064] Invention of this invention according to claim 34 some molybdenum contained in an emission-gas-purification catalyst Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, It is characterized by permuting by V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ta, and W, and has an operation that the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion.

[0065] The substitutional rate of a permutation metal [in / in invention of this invention according to claim 35 / an emission-gas-purification catalyst according to claim 26 to 28] has an operation that it can be characterized by being 0.001% - 0.3% preferably 0.0001% to 0.5%, and the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion, to copper.

[0066] Since the effectiveness of valency control will no longer be seen if the substitutional rate of a permutation metal becomes smaller than 0.001%, the structure of a metallic oxide itself will change if it becomes large rather than 0.3%, and activity deteriorates, neither is desirable. Moreover, if a substitutional rate becomes smaller than 0.0001%, and if it becomes larger than 0.5, especially since the above-mentioned inclination becomes remarkable, it is not desirable.

[0067] The substitutional rate of a permutation metal [in / in invention of this invention according to claim 36 / an emission-gas-purification catalyst according to claim 29 to 31] has an operation that it can be characterized by being 0.001% - 0.3% preferably 0.0001% to 0.5%, and the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion, to vanadium.

[0068] Since the effectiveness of valency control will no longer be seen if the substitutional rate of a permutation metal becomes smaller than 0.001%, the structure of a metallic oxide itself will change if it becomes large rather than 0.3%, and activity deteriorates, neither is desirable. Moreover, if a substitutional rate becomes smaller than 0.0001%, and if it becomes larger than 0.5, especially since the above-mentioned inclination becomes remarkable, it is not desirable.

[0069] The substitutional rate of a permutation metal [in / in invention of this invention according to claim 37 / an emission-gas-purification catalyst according to claim 32 to 34] has an operation that it can be characterized by being 0.001% - 0.3% preferably 0.0001% to 0.5%, and the valence control of a metallic oxide can raise the catalytic activity over particulate combustion, to molybdenum.

[0070] Since the effectiveness of valency control will no longer be seen if the substitutional rate of a permutation metal becomes smaller than 0.001%, the structure of a metallic oxide itself will change if it becomes large rather than 0.3%, and activity deteriorates, neither is desirable. Moreover, if a substitutional rate becomes smaller than 0.0001%, and if it becomes larger than 0.5, especially since the above-mentioned inclination becomes remarkable, it is not desirable.

[0071] The sulfate in claim 1 thru/or 12, claim 26, claim 29, claim 32, and an emission-gas-purification catalyst according to claim 35 to 37 invention of this invention according to claim 38 Cesium sulfate and Li, The sulfate which consists of a sulfate which consists of one or more alkali metal in Na, K, and Rb, and/or one or more alkaline earth metal in Be, Mg, calcium, Sr, and Ba, ***** -- it is characterized by things, and by reducing the melting point of a sulfate, the contact of a catalyst is increased and it has an operation of raising the combustion activity over the particulate in exhaust gas.

[0072] Invention of this invention according to claim 39 is characterized by said sulfate containing cesium sulfate and potassium sulfate, by reducing the melting point of a sulfate, increases the contact of a catalyst and has an operation of raising the combustion activity over the particulate in exhaust gas.

[0073] The cesium sulfate of said sulfate and the mixing ratio of potassium sulfate are mole ratios, and invention of this invention according to claim 40 is preferably characterized by 9:1-3:7, and being by 8:2-4:6, by reducing the melting point of a sulfate, it increases the contact of a catalyst and has an operation of raising the combustion activity over the particulate in exhaust gas.

[0074] If the mole ratio of cesium sulfate and potassium sulfate becomes larger than ** 8:2 or becomes small from 4:6, the fall of the melting point is no longer seen and it is not desirable. Moreover, if a mole ratio becomes larger than 9:1 or becomes small rather than 3:7, especially since the above-mentioned

inclination becomes remarkable, it is not desirable.

[0075] An example is used for below and this invention is explained more to it at a detail.

[0076]

[Example]

(Example 1) After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of copper oxide in a mole ratio 1:1 (Cs:Cu), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 1st example was acquired.

[0077] (Example 2) Except for having used lithium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 2nd example.

[0078] (Example 3) Except for having used the sodium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 3rd example.

[0079] (Example 4) Except for having used potassium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 4th example.

[0080] (Example 5) Except for having used rubidium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 5th example.

[0081] (Example 6) Except for having used beryllium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 6th example.

[0082] (Example 7) Except for having used magnesium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 7th example.

[0083] (Example 8) Except for having used the calcium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 8th example.

[0084] (Example 9) Except for having used strontium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 9th example.

[0085] (Example 10) Except for having used the barium sulfate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 10th example.

[0086] (Example 1 of a comparison) The catalyst for emission gas purification which consists only of powder of copper oxide was made into the example of the 1st comparison.

[0087] (Example 1 of evaluation) The particulate following combustion experiments were conducted about the catalyst for emission gas purification in the 1st example - the 10th example, and the example of the 1st comparison.

[0088] Particulate (what mixed the carbon and anthraquinone made from NAKARAI by the weight ratio 2:1) powder is mixed with each catalyst for emission gas purification by the weight ratio 1:1. The temperature up of the reaction within the pipe one was carried out by fixed speed with the tubular electric furnace arranged in the periphery section of a coil, carrying out aeration of the trial gas which consists of nitrogen gas containing 5vol(s)% O and 50 ppm SO₂ within a reaction by part for flow rate/of 500 cc, after being filled up with this mixture with a bore of 12mm within the reaction made from quartz glass. At this time, the carbonic acid gas sensor arranged in the location by the side of exhaust gas detected the carbon-dioxide-gas concentration in trial gas, and the temperature at the time of 10% of particulate burning (it is hereafter called combustion temperature for short 10%.) was determined. The combustion rate was calculated from the particulate amount of C (known amount) with which you made it filled up, and CO+CO₂ generated amount (measured value).

[0089] 10% combustion temperature of each catalyst for emission gas purification in the above-mentioned combustion test was shown in (Table 1).

[0090]

[Table 1]

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例 1	酸化銅 + 硫酸セシウム	1:1	398℃
実施例 2	酸化銅 + 硫酸リチウム	1:1	410℃
実施例 3	酸化銅 + 硫酸ナトリウム	1:1	408℃
実施例 4	酸化銅 + 硫酸カリウム	1:1	407℃
実施例 5	酸化銅 + 硫酸ルビジウム	1:1	400℃
実施例 6	酸化銅 + 硫酸ベリリウム	1:1	400℃
実施例 7	酸化銅 + 硫酸マグネシウム	1:1	400℃
実施例 8	酸化銅 + 硫酸カルシウム	1:1	410℃
実施例 9	酸化銅 + 硫酸ストロンチウム	1:1	412℃
実施例 10	酸化銅 + 硫酸バリウム	1:1	414℃
比較例 1	酸化銅		495℃

[0091] Compared with the catalyst for emission gas purification of the example of the 1st comparison which consists only of copper oxide, each catalyst for emission gas purification of the 1st example which consists of the metallic oxide and sulfate of this invention - the 10th example had low 10% combustion temperature, and it became clear to have high catalytic activity to particulate combustion so that clearly from (Table 1).

[0092] It became clear that the case where cesium sulfate (the 1st example), rubidium sulfate (the 5th example), beryllium sulfate (the 6th example), and magnesium sulfate (the 7th example) are used as a sulfate was excellent in catalytic activity also in the 1st example - the catalyst for the 10th example
***** especially.

[0093] (Example 11) After mixing the powder of the catalyst for emission gas purification in the 1st example in a platinum chloride water solution, evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 11th example was acquired.

[0094] (Example 2 of evaluation) Also with the catalyst for emission gas purification in the 11th example, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0095] With the result of the 1st example, 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the 11th example was shown in (Table 2).

[0096]

[Table 2]

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例 1	酸化銅 + 硫酸セシウム	1:1	398℃
実施例 11	酸化銅 + 硫酸セシウム + 白金	1:1:1/15	382℃

[0097] Compared with the 1st example, the direction of the catalyst for emission gas purification of the 11th example containing platinum had low 10% combustion temperature, and it became clear that higher catalytic activity is shown so that clearly from (Table 2).

[0098] (Example 2 of a comparison) Except for having used acetic-acid caesium instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the example of the 2nd comparison.

[0099] (Example 3 of a comparison) Except for having used nitric-acid caesium instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the example of the 3rd comparison.

[0100] (Example 4 of a comparison) Except for having used cesium carbonate instead of cesium sulfate, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the example of the 4th comparison.

[0101] (Example 3 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the example of the example of the 2nd comparison - the 4th comparison, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0102] With the result of the 1st example, 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the example of the example of the 2nd comparison - the 4th comparison was shown in (Table 3).

[0103]

[Table 3]

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例 1	酸化銅 + 硫酸セシウム	1:1	398℃
比較例 2	酸化銅 + 酢酸セシウム	1:1	440℃
比較例 3	酸化銅 + 硝酸セシウム	1:1	450℃
比較例 4	酸化銅 + 炭酸セシウム	1:1	430℃

[0104] As shown in (Table 3), it became clear that 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the example of the example of the 2nd comparison - the 4th comparison is all higher than the 1st example, and catalytic activity [the direction of the 1st example] is high. Even if the catalyst for emission gas purification contains caesium as a configuration element so that clearly from this result, the catalytic activity [rather than] which uses a sulfate like this invention is excellent, using that acetate and nitrate, or a carbonate as a start raw material. Furthermore, a sulfate is considered to excel most also from the field which controls that fusion and decomposition arise, and disperse, or react with a metallic oxide, and activity falls according to an elevated temperature while the direction of a sulfate is thermally excellent also in stability and burns a particulate compared with a nitrate, acetate, a carbonate, or a chloride.

[0105] (Example 12) Except for having used the vanadium oxide instead of oxidization copper, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 12th example.

[0106] (Example 13) Except for having used niobium oxide instead of oxidization copper, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 13th example.

[0107] (Example 14) Except for having used tantalum oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 14th example.

[0108] (Example 15) Except for having used chrome oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 15th example.

[0109] (Example 16) Except for having used molybdenum oxide instead of oxidization copper, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 16th example.

[0110] (Example 17) Except for having used tungstic oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 17th example.

[0111] (Example 18) Except for having used manganese oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 18th example.

[0112] (Example 19) Except for having used the iron oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made

into the 19th example.

[0113] (Example 20) Except for having used cobalt oxide instead of oxidization copper, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 20th example.

[0114] (Example 21) Except for having used nickel oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 21st example.

[0115] (Example 22) Except for having used the zinc oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 22nd example.

[0116] (Example 23) Except for having used the oxidation gallium instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 23rd example.

[0117] (Example 24) Except for having used tin oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 24th example.

[0118] (Example 25) Except for having used lead oxide instead of copper oxide, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 1st example, and this was made into the 25th example.

[0119] (Example 4 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the 12th example - the 25th example, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0120] 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the 12th example - the 25th example was shown in (Table 4).

[0121]

[Table 4]

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例 1 2	酸化バナジウム + 硫酸セシウム	1:1	401℃
実施例 1 3	酸化ニオブ + 硫酸セシウム	1:1	480℃
実施例 1 4	酸化タンタル + 硫酸セシウム	1:1	472℃
実施例 1 5	酸化クロム + 硫酸セシウム	1:1	432℃
実施例 1 6	酸化モリブデン + 硫酸セシウム	1:1	398℃
実施例 1 7	酸化タングステン + 硫酸セシウム	1:1	442℃
実施例 1 8	酸化マンガン + 硫酸セシウム	1:1	440℃
実施例 1 9	酸化鉄 + 硫酸セシウム	1:1	449℃
実施例 2 0	酸化コバルト + 硫酸セシウム	1:1	430℃
実施例 2 1	酸化ニッケル + 硫酸セシウム	1:1	444℃
実施例 2 2	酸化亜鉛 + 硫酸セシウム	1:1	462℃
実施例 2 3	酸化ガリウム + 硫酸セシウム	1:1	443℃
実施例 2 4	酸化錫 + 硫酸セシウム	1:1	438℃
実施例 2 5	酸化鉛 + 硫酸セシウム	1:1	448℃

[0122] As shown in (Table 4), 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the 12th example - the 25th example was measured with the 1st conventional example, and it became clear that a gap is also low and catalytic activity is high. the oxidization copper (the 1st example) shown in (Table 1) when cesium sulfate was especially used as a sulfate -- in addition, when a vanadium oxide (the 12th example) and molybdenum oxide (the 16th example) were used as a metallic oxide, it became clear that the catalyst for emission gas purification which has higher catalytic activity was acquired.

[0123] (The example 1 of an experiment - example 7 of an experiment) After mole-ratio Cu:V mixed the powder of vanadium pentoxide with oxidization copper at a various rate of 1:5, 1:2, 1:1, 3:2, 5:2, 4:1, and 5:1, each was heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, the catalyst for

emission gas purification which consists of a compound metallic oxide of the copper of various presentations and vanadium was produced, and this was made into the example of the example of the 1st experiment - the 7th experiment.

[0124] (Example 5 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the example of the example of the 1st experiment - the 7th experiment, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0125] 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the example of the example of the 1st experiment - the 7th experiment was shown in (Table 5).

[0126]

[Table 5]

	組成比 (原子比 Cu : V)	10%燃焼 時の温度
実験例 1	1:5	490℃
実験例 2	1:2	484℃
実験例 3	1:1	417℃
実験例 4	3:2	379℃
実験例 5	5:2	397℃
実験例 6	4:1	430℃
実験例 7	5:1	461℃

[0127] As shown in (Table 5), it became clear that the catalyst for emission gas purification which consists of a multiple oxide of copper and vanadium has low 10% combustion temperature, and shows high activity when mole-ratio Cu:V is 1:1-4:1.

[0128] (Example 26) In order to compare the difference in the catalytic activity by mixing a sulfate with copper to the multiple oxide of vanadium to the catalyst for emission gas purification which consists of a multiple oxide of the copper shown as the example of the example of the 1st experiment - the 7th experiment, and vanadium, the following catalysts for emission gas purification were produced.

[0129] First, after carrying out dissolution mixing of a copper sulfate and the oxidization vanadium sulfate at water so that mole-ratio Cu:V may be set to 1:1, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by the theoretical presentation CuVO_3 was produced. After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide in a mole ratio 1:1 ($\text{CsSO}_4\text{:CuVO}_3$), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 26th example was acquired.

[0130] (Example 27) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate and the oxidization vanadium sulfate at water so that mole-ratio Cu:V may be set to 3:2, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ was produced. After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide in a mole ratio 1:1 ($\text{CsSO}_4\text{:Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 27th example was acquired.

[0131] (Example 28) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate and the oxidization vanadium sulfate at water so that mole-ratio Cu:V may be set to 5:2, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ was produced. After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide in a mole ratio 1:1 ($\text{CsSO}_4\text{:Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 28th example was acquired.

[0132] (Example 6 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the 26th example - the 28th example, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0133] 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the 26th example - the 28th example was shown in (Table 6).

[0134]

[Table 6]

	触媒の組成	組成比 (mol比)	10%燃焼 時の温度
実施例 26	CuVO ₃ + 硫酸セシウム	1:1	360℃
実施例 27	Cu ₂ V ₂ O ₈ + 硫酸セシウム	1:1	375℃
実施例 28	Cu ₂ V ₂ O ₈ + 硫酸セシウム	1:1	366℃

[0135] Rather than the catalyst for emission gas purification which consists of a compound metallic oxide of copper and vanadium mixed by the high presentation ratio of catalytic activity so that clearly from the comparison of (Table 6) and a (Table 5) The direction of the catalyst for emission gas purification of this invention containing copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate was not concerned with the presentation of the copper in a compound metallic oxide, and vanadium, but combustion temperature fell 10%, and it became clear that catalytic activity improved further by addition of cesium sulfate. Moreover, it became clear to excel from the result of (Table 1), (Table 2), and a (Table 4) and the comparison with (Table 6), especially after that catalytic activity [the compound metallic oxide of copper and vanadium] improves as a metallic oxide mixed with a sulfate.

[0136] (The example 8 of an experiment - example 14 of an experiment) After mole-ratio Cu:Mo mixed the powder of molybdenum oxide with oxidization copper at a various rate of 1:5, 1:2, 1:1, 3:2, 5:2, 4:1, and 5:1, each was heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, the catalyst for emission gas purification which consists of a compound metallic oxide of the copper and molybdenum of various presentations was produced, and this was made into the example of the example of the 8th experiment - the 14th experiment.

[0137] (Example 7 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the example of the example of the 8th experiment - the 14th experiment, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0138] 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the example of the example of the 8th experiment - the 14th experiment was shown in (Table 7).

[0139]

[Table 7]

	組成比 (原子比 Cu : Mo)	10%燃焼 時の温度
実施例 8	1:5	492℃
実施例 9	1:2	488℃
実施例 10	1:1	416℃
実施例 11	3:2	378℃
実施例 12	5:2	395℃
実施例 13	4:1	432℃
実施例 14	5:1	465℃

[0140] As shown in (Table 7), it became clear that the catalyst for emission gas purification which consists of a compound metallic oxide of copper and molybdenum shows catalytic activity with it 10% when mole-ratio Cu:V is 1:1-4:1. [a low combustion temperature and] [high]

[0141] (Example 29) In order to compare the difference in the catalytic activity by mixing a sulfate with copper to the compound metallic oxide of molybdenum to the catalyst for emission gas purification which consists of a compound metallic oxide of copper and molybdenum shown as the example of the example of the 8th experiment - the 14th experiment, the following catalysts for emission gas

purification were produced.

[0142] First, after mixing the powder of molybdenum oxide with oxidization copper by the mole ratio 1:1 (Cu:Mo), the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by the theoretical presentation CuMoO_4 was produced. After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide in a mole ratio 1:1 (CsSO_4 : CuMoO_4), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 29th example was acquired.

[0143] (Example 30) After mixing the powder of molybdenum oxide with oxidization copper by the mole ratio 3:2 (Cu:Mo), the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ was produced. After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide in a mole ratio 1:1 (CsSO_4 : $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 30th example was acquired.

[0144] (Example 31) After mixing the powder of molybdenum oxide with oxidization copper by the mole ratio 2:1 (Cu:Mo), the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation Cu_2MoO_5 was produced. After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide in a mole ratio 1:1 (CsSO_4 : Cu_2MoO_5), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 31st example was acquired.

[0145] (Example 8 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the 29th example - the 31st example, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0146] 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the 29th example - the 31st example was shown in (Table 8).

[0147]

[Table 8]

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例 29	CuMoO_4 + 硫酸セシウム	1:1	366℃
実施例 30	$\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ + 硫酸セシウム	1:1	370℃
実施例 31	Cu_2MoO_5 + 硫酸セシウム	1:1	368℃

[0148] Rather than the catalyst for emission gas purification which consists of a compound metallic oxide of copper and molybdenum mixed by the high presentation ratio of catalytic activity so that clearly from the comparison of (Table 8) and a (Table 7) The direction of the catalyst for emission gas purification of this invention containing copper, the compound metallic oxide of molybdenum, and cesium sulfate was not concerned with the presentation of the copper in a compound metallic oxide, and vanadium, but combustion temperature fell 10%, and it became clear that catalytic activity improved further by addition of cesium sulfate. Moreover, it became clear to excel with the compound metallic oxide of copper and vanadium as a metallic oxide mixed with a sulfate, from the result of (Table 1), (Table 2), and a (Table 4) and the comparison with (Table 8), after that the compound metallic oxide of catalytic activity of copper and molybdenum also improves.

[0149] Table 6 (Examples 32-39) From a result, and (Table 8) in the compound metallic oxide mixed with cesium sulfate The compound metallic oxide of copper and vanadium given by theoretical presentation $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ with high catalytic activity is chosen. After the mole ratio ($\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$: CsSO_4) made the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide at a various rate of 10:1, 9:1, 5:1, 2:1, 1:2, 1:5, 1:9, and 1:10, After evaporating moisture and

making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, the catalyst for emission gas purification which contains copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate at a various rate was produced, and this was made into the 32nd example - the 39th example.

[0150] (Example 9 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the 32nd example - the 39th example, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0151] 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the 32nd example - the 39th example was shown in (Table 9).

[0152]

[Table 9]

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例 3 2	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	10:1	422℃
実施例 3 3	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	9:1	399℃
実施例 3 4	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	5:1	392℃
実施例 3 5	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	2:1	378℃
実施例 3 6	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:2	366℃
実施例 3 7	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:5	372℃
実施例 3 8	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:9	386℃
実施例 3 9	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム	1:10	420℃

[0153] the presentation range [in / as shown in (Table 9) / in 10% combustion temperature / the 32nd example - the 39th example] -- setting -- the minimal value -- being shown -- Cu_5V_2 from the field of catalytic activity -- the mixed rate of O_{10} and CsSO_4 -- a mole ratio -- 9:1-1:9 -- it turned out preferably 2:1-1:5, and that it is 1:1-1:2 more preferably.

[0154] (Examples 40-47) it was shown -- as -- a metallic oxide and a sulfate -- in addition, since improvement in catalytic activity was accepted by adding platinum further, improvement in the catalytic activity according to addition of such platinum also about the catalyst for emission gas purification in the 32nd example - the 39th example was considered (example 2 of evaluation).

[0155] The mole ratio of $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ and CsSO_4 considered as the lowest mole ratio 1:2 of combustion temperature 10% from the result shown in (Table 9), it is the same approach as the 36th example, and the mixed powder containing $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ and CsSO_4 was produced. this mixed powder -- a platinum chloride water solution -- a mole ratio ($\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ -t) -- 1000:1, 100:1, 30:1, 15:1, 10:1, 3:1, and 1: -- the versatility of 1 and 1:2 coming out comparatively, and, after making it suspend After evaporating moisture and making it harden by drying, the catalyst for emission gas purification which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and contains $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, the mixed powder of CsSO_4 , and platinum at a various rate was produced, and this was made into the 40th example - the 47th example.

[0156] (Example 10 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification in the 40th example - the 47th example, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation.

[0157] 10% combustion temperature of the catalyst for emission gas purification in the 40th example - the 47th example was shown in (Table 10).

[0158]

[Table 10]

	触媒の組成	組成比 (モル比)	10%燃焼 時の温度
実施例 4 0	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	1000:2000:1	419℃
実施例 4 1	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	100:200:1	365℃
実施例 4 2	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	30:60:1	355℃
実施例 4 3	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	15:30:1	350℃
実施例 4 4	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	10:20:1	352℃
実施例 4 5	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	3:6:1	360℃
実施例 4 6	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	1:2:1	382℃
実施例 4 7	$\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ + 硫酸セシウム + 白金	1:2:2	421℃

[0159] As shown in (Table 10), combustion temperature showed the minimal value in the presentation range in the 40th example - the 47th example 10%, and it became clear to accept, when the improvement in the catalytic activity by adding platinum adds platinum by the specific presentation ratio. Here, as an addition of platinum, it is $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}:\text{P}$ It became clear by the mole ratio of t 100:1-3:1, and that it was 30:1-10:1 more preferably.

[0160] (Example 48) In order to examine the particulate combustion characteristics in the emission-gas-purification filter which supported the catalyst for emission gas purification of this invention, the following emission-gas-purification filters were produced.

[0161] First, the water solution which carried out the mixed dissolution of the 62.5g for 25g of copper sulfates and oxidization vanadium sulfate was produced to 3l. of pure water, and this was made into the 1st catalyst solution. It was immersed, in this 1st catalyst solution, the ceramic honeycomb filter made from cordierite (the product made from NGK, C-558) was taken out, after the liquid for the 1st catalyst had adhered to the ceramic honeycomb filter, and the 1st catalyst solution which adhered using liquid nitrogen was frozen.

[0162] Next, after installing this ceramic honeycomb filter in freeze-drying equipment (the Kyowa vacuum company make) and making the moisture of the frozen 1st catalyst solution sublimate, the compound metallic oxide of copper and vanadium was supported to homogeneity on the front face of a ceramic honeycomb filter by heat-treating a ceramic honeycomb filter at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours.

[0163] In addition, the weight ratio after heat-treating the compound metallic oxide of copper and vanadium supported from the 1st catalyst solution was 2.5wt(s)% to the weight of a ceramic honeycomb filter.

[0164] Next, the 2nd catalyst solution which dissolved 20g of cesium sulfate in 3l. of pure water is produced, and after it was immersed, and the 2nd catalyst solution has adhered to the ceramic honeycomb filter and taking out the ceramic honeycomb filter which supported the compound metallic oxide of copper and vanadium in this 2nd catalyst solution, the 2nd catalyst solution which adhered using liquid nitrogen was frozen.

[0165] Next, after installing this ceramic honeycomb filter in freeze-drying equipment (the Kyowa vacuum company make) and making the moisture of the frozen 2nd catalyst solution sublimate, cesium sulfate was supported to homogeneity on the front face of a ceramic honeycomb filter by heat-treating a ceramic honeycomb filter at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours. In addition, the weight ratio after heat treatment of the cesium sulfate supported from the 2nd catalyst solution was 2.5wt(s)% to the weight of a ceramic honeycomb filter.

[0166] the catalyst for emission gas purification which contains copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate as mentioned above -- the total weight of the catalyst for emission gas purification -- the weight of a ceramic honeycomb filter -- receiving -- 5wt(s)% -- the supported emission-gas-purification filter was produced and this was made into the 48th example.

[0167] (Example 49) The water solution which carried out the mixed dissolution of the 125g for 50g of

copper sulfates, and oxidization vanadium sulfate to 3l. of pure water as the 1st catalyst solution It removes having used the water solution which dissolved 40g of cesium sulfate in 3l. of pure water as the 2nd catalyst solution. Moreover, by the same approach as the 48th example the catalyst for emission gas purification containing copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate -- the total weight of the catalyst for emission gas purification -- the weight of a ceramic honeycomb filter -- receiving -- 10wt(s)% -- the supported emission-gas-purification filter was produced and this was made into the 49th example.

[0168] (Example 50) The water solution which carried out the mixed dissolution of the 250g for 100g of copper sulfates, and oxidization vanadium sulfate to 3l. of pure water as the 1st catalyst solution It removes having used the water solution which dissolved 80g of cesium sulfate in 3l. of pure water as the 2nd catalyst solution. Moreover, by the same approach as the 48th example the catalyst for emission gas purification containing copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate -- the total weight of the catalyst for emission gas purification -- the weight of a ceramic honeycomb filter -- receiving -- 20wt(s)% -- the supported emission-gas-purification filter was produced and this was made into the 50th example.

[0169] (Example 51) The water solution which carried out the mixed dissolution of the 375g for 150g of copper sulfates, and oxidization vanadium sulfate to 3l. of pure water as the 1st catalyst solution It removes having used the water solution which dissolved 120g of cesium sulfate in 3l. of pure water as the 2nd catalyst solution. Moreover, by the same approach as the 48th example the catalyst for emission gas purification containing copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate -- the total weight of the catalyst for emission gas purification -- the weight of a ceramic honeycomb filter -- receiving -- 30wt(s)% -- the supported emission-gas-purification filter was produced and this was made into the 51st example.

[0170] (Example 52) The water solution which carried out the mixed dissolution of the 500g for 200g of copper sulfates, and oxidization vanadium sulfate to 3l. of pure water as the 1st catalyst solution It removes having used the water solution which dissolved 160g of cesium sulfate in 3l. of pure water as the 2nd catalyst solution. Moreover, by the same approach as the 48th example the catalyst for emission gas purification containing copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate -- the total weight of the catalyst for emission gas purification -- the weight of a ceramic honeycomb filter -- receiving -- 40wt(s)% -- the supported emission-gas-purification filter was produced and this was made into the 52nd example.

[0171] (Example 53) The water solution which carried out the mixed dissolution of the 625g for 250g of copper sulfates, and oxidization vanadium sulfate to 3l. of pure water as the 1st catalyst solution It removes having used the water solution which dissolved 200g of cesium sulfate in 3l. of pure water as the 2nd catalyst solution. Moreover, by the same approach as the 48th example the catalyst for emission gas purification containing copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate -- the total weight of the catalyst for emission gas purification -- the weight of a ceramic honeycomb filter -- receiving -- 50wt(s)% -- the supported emission-gas-purification filter was produced and this was made into the 53rd example.

[0172] (Example 11 of evaluation) The following emission-gas-purification trials were performed about each of the emission-gas-purification filter in the 48th example - the 53rd example.

[0173] First, each emission-gas-purification filter was installed in the exhaust air system of a diesel power plant with a displacement of 3431 cc, and the diesel power plant was operated on condition that 1500rpm and torque 21kgm for 1 hour. Carrying out uptake of the particulate in exhaust gas, and burning a particulate with an emission-gas-purification filter, while operating the diesel power plant, the pressure in an exhaust gas filter was measured with the pressure sensor installed in the interior of the emission close side of an emission-gas-purification filter, and it asked for differential pressure with atmospheric pressure. In addition, in the above-mentioned emission-gas-purification trial, heating of the exhaust gas by heating means, such as an electric heater, or an exhaust gas filter was not performed, but particulate combustion oxidation was performed at exhaust gas temperature.

[0174] Change of the differential pressure from the actuation initiation of a diesel power plant at the

time of using each emission-gas-purification filter in the 48th example - the 53rd example is explained using drawing 1.

[0175] Drawing 1 is the related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 48th example - the 53rd example, and atmospheric pressure. As shown in drawing 1, the weight ratio of the catalyst for emission gas purification with a 5wt(s)% emission-gas-purification filter (the 48th example) With the differential pressure rise of the first stage from actuation initiation of a diesel power plant to a 10-minute about room When the inclination for differential pressure to become high continuously is accepted and the weight ratio of the catalyst for emission gas purification becomes small rather than 5wt(s)% also after that, since there are few amounts of support of the catalyst for emission gas purification It became clear that it fully burned and it might become impossible to remove the particulate in the exhaust gas by which uptake was carried out. Moreover, since differential pressure reached [the weight ratio of the catalyst for emission gas purification] to 300mmHg(s) with the 50wt(s)% emission-gas-purification filter (the 53rd example) by the initial stage from actuation initiation of a diesel power plant to a 10-minute about room, when the weight ratio of the catalyst for emission gas purification became larger than 50wt(s)%, it became clear that back pressure may become large and the excessive load to a diesel power plant may be given.

[0176] As an amount of support of the catalyst for emission gas purification in an emission-gas-purification filter, it is a weight ratio to the ceramic honeycomb filter which is support, and such a result showed that it was 10wt(s)% - 40wt% preferably 5wt% - 50wt%.

[0177] (Example 54) The water solution which carried out the mixed dissolution of the 188g for 75g of copper sulfates, and oxidization vanadium sulfate to 3l. of pure water as the 1st catalyst solution It removes having used the water solution which dissolved 60g of cesium sulfate in 3l. of pure water as the 2nd catalyst solution. Moreover, by the same approach as the 48th example the catalyst for emission gas purification containing copper, the compound metallic oxide of vanadium, and cesium sulfate -- the total weight of the catalyst for emission gas purification -- the weight of a ceramic honeycomb filter -- receiving -- 15wt(s)% -- the supported emission-gas-purification filter was produced and this was made into the 54th example.

[0178] (Example 5 of a comparison) The emission-gas-purification filter which consists only of a ceramic honeycomb filter used in the 48th example was made into the example of the 5th comparison.

[0179] (Example 12 of evaluation) About the emission-gas-purification filter in the 54th example and the example of the 5th comparison, the emission-gas-purification trial was performed by the same approach as (the example 11 of evaluation). Each is explained using drawing 2 about change of the differential pressure from actuation initiation of a diesel power plant.

[0180] Drawing 2 is the related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 54th example and the example of the 5th comparison, and atmospheric pressure. As shown in drawing 2, with the emission-gas-purification filter of the example of the 5th comparison which is not making the catalyst for emission gas purification support As opposed to differential pressure going up in connection with the particulate amount of uptake increasing from actuation initiation of a diesel power plant with the exhaust gas filter of the 54th example In the initial stage from actuation initiation of a diesel power plant to a 5-minute about room, although differential pressure increased, it turned out that it is changeless to subsequent differential pressure, and combustion oxidation is fully carried out in exhaust gas temperature, and the particulate by which uptake was carried out is removed from the emission-gas-purification filter.

[0181] (Example 55) The mixed powder made to heat and harden by drying in purified water after carrying out mixed fusion of a copper nitrate and the ammonium vanadate by the mole ratio 1:1 (Cu:V) was obtained. This mixed powder was heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the compound metallic oxide of copper and vanadium was produced. After making the water solution which melted cesium sulfate suspend the powder of this compound metallic oxide in a mole ratio 2:1 (Cs:Cu), evaporating moisture and making it harden by drying, it heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the 55th example

was acquired.

[0182] (Example 6 of a comparison) The mixed powder made to heat and harden by drying in purified water after carrying out the mixed dissolution of a copper nitrate, an ammonium vanadate, and the cesium sulfate by the mole ratio 1:1:2 (Cu:V:Cs) was obtained. This mixed powder was heat-treated at 900 degrees C within the electric furnace for 5 hours, and the catalyst for emission gas purification of the example of the 6th comparison was acquired.

[0183] (Example 13 of evaluation) About the catalyst for emission gas purification of the 55th example and the example of the 6th comparison, the combustion experiment was conducted by the same approach as the example of the 1st evaluation. Consequently, the catalyst for emission gas purification of the 55th example was [the catalyst for emission gas purification of 370 degrees C and the example of the 6th comparison of 10% combustion temperature] 400 degrees C. After dissolving copper, vanadium, and caesium in the compound metallic oxide of copper and vanadium compounded beforehand into a water solution from these results at coincidence compared with the case where cesium sulfate is added, it became clear that the activity of the catalyst for emission gas purification which was made to harden by drying and was acquired fell remarkably. As such a reason, it is thought with the catalyst for emission gas purification in the example of the 6th comparison that it is for caesium's reacting with copper or vanadium in the manufacture approach, and generating the low compound of catalytic activity.

[0184] After compounding only a compound metallic oxide beforehand from the above result as the manufacture approach of the catalyst for emission gas purification containing a compound metallic oxide, it became clear that it is necessary to add a sulfate further.

[0185] (Example 56) The exhaust gas purge equipped with the emission-gas-purification filter in the 68th example in the container made from stainless steel with which the emission inlet port and the emission outlet were formed The communication trunk which installs in the exhaust air system of a diesel power plant with a displacement of 3431 cc, and connects from a diesel power plant to the emission inlet port of a container in the condition of having covered with the heat insulator The diesel power plant was operated on condition that rotational frequency 1500rpm and torque 21kgm for 1 hour, and the temperature of the exhaust gas emitted from the emission outlet of a container was measured.

[0186] (Example 57) Except for having not covered the communication trunk which connects from a diesel power plant to the emission inlet port of a container with a heat insulator, exhaust gas temperature was measured using the same exhaust gas purge as the 56th example.

[0187] (Example 14 of evaluation) To the exhaust gas temperature in the 56th example having been 490 degrees C, the exhaust gas temperature in the 57th example is 440 degrees C, and by covering the communication trunk which connects a container with a diesel power plant with a heat insulator showed that exhaust gas temperature could be gone up by 50 degrees C. Thus, by the ability of exhaust gas temperature to be gone up, even if it does not arrange heating means, such as a heater, in an exhaust gas purge, temperature required in order to burn a particulate with an emission-gas-purification filter is maintainable. Moreover, the initial temperature of exhaust gas is low, and also when the heating means arranged by the exhaust gas purge needs to perform heating of exhaust gas or an emission-gas-purification filter, it becomes possible to reduce the energy consumed with a heating means.

[0188] In addition, although the 56th example showed the example which arranges a heat insulator in a communication trunk, the same effectiveness as the 56th example can be similarly acquired by arranging the same heat insulator also as the periphery of a container, and approaching a diesel-power-plant manifold and arranging an exhaust gas purge.

[0189] (Example 58) After infiltrating a silica sol into the filter of cordierite and drying with a drier, an electric furnace performs baking of 5 hours at 900 degrees C, and the coating layer of a silica is performed. The thickness of a coating layer prepares what was set to 1 micrometer. After infiltrating the filter into the water solution which melted a copper sulfate, vanadium sulfate, and cesium sulfate as a mixed water solution of the salt of a catalyst component in the obtained filter and making it freeze-dry, the electric furnace performed 900 degrees C and baking of 5 hours, the exhaust gas clarifying filter was produced, and this was made into the 58th example.

[0190] (Example 59) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 5 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 59th example.

[0191] (Example 60) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 10 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 60th example.

[0192] (Example 61) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 50 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 61st example.

[0193] (Example 62) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 100 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 62nd example.

[0194] (Example 63) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 500 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 63rd example.

[0195] (Example 64) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 1000 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 64th example.

[0196] (Example 65) Thickness of the coating layer of a silica was set to 0 micrometer instead of 1 micrometer, that is, except for not carrying out coating, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 65th example.

[0197] (Example 66) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 66th example.

[0198] (Example 67) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 59th example, and this was made into the 67th example.

[0199] (Example 68) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 60th example, and this was made into the 68th example.

[0200] (Example 69) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 61st example, and this was made into the 69th example.

[0201] (Example 70) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 62nd example, and this was made into the 70th example.

[0202] (Example 71) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 63rd example, and this was made into the 71st example.

[0203] (Example 72) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 64th example, and this was made into the 72nd example.

[0204] (Example 73) Except for making it the coating layer of a titania instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 73rd example.

[0205] (Example 74) Except for making it the coating layer of a titania instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 59th example, and this was made into the 74th example.

[0206] (Example 75) Except for making it the coating layer of a titania instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 60th example, and this was made into the 75th example.

[0207] (Example 76) Except for making it the coating layer of a titania instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 61st example, and this was made into the 76th example.

[0208] (Example 77) Except for making it the coating layer of a titania instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 62nd example, and this was made into the 77th example.

[0209] (Example 78) Except for making it the coating layer of a titania instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 63rd example, and this was made into the 78th example.

[0210] (Example 79) Except for making it the coating layer of a titania instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 64th example, and this was made into the 79th example.

[0211] (Example 80) Except for making it the coating layer of a silica alumina instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 58th example, and this was made into the 80th example.

[0212] (Example 81) Except for making it the coating layer of a silica alumina instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 59th example, and this was made into the 81st example.

[0213] (Example 82) Except for making it the coating layer of a silica alumina instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 60th example, and this was made into the 82nd example.

[0214] (Example 83) Except for making it the coating layer of a silica alumina instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 61st example, and this was made into the 83rd example.

[0215] (Example 84) Except for making it the coating layer of a silica alumina instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 62nd example, and this was made into the 84th example.

[0216] (Example 85) Except for making it the coating layer of a silica alumina instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 63rd example, and this was made into the 85th example.

[0217] (Example 86) Except for making it the coating layer of a silica alumina instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 64th example, and this was made into the 86th example.

[0218] (Example 15 of evaluation) About the exhaust gas clarifying filter in the 58th example - the 86th example, the emission-gas-purification trial was performed by the same approach as the example 11 of evaluation.

[0219] Change of the differential pressure from actuation initiation of a diesel power plant is explained using drawing 3 , drawing 4 , drawing 5 , and drawing 6 .

[0220] Drawing 3 , drawing 4 , drawing 5 , and drawing 6 are the related Figs. showing aging of differential pressure with the atmospheric pressure of the exhaust-gas-pressure force in each exhaust gas clarifying filter in the 58th example - the 65th example, the 66th example - the 72nd example, the 73rd example - the 79th example, the 80th example - the 86th example, respectively. as shown in drawing 3 R> 3, drawing 4 , drawing 5 , and drawing 6 , when there is no coating to a filter (the 65th example), a differential pressure rise starts about 100 minutes after actuation initiation of a diesel power plant, and the inclination for differential pressure to become high continuously also after that sees, and is stopped. moreover, a differential pressure rise starts about 100 minutes after actuation initiation of a diesel power plant similarly, the inclination for differential pressure to become high continuously also after that also sees the exhaust gas clarifying filter (the 58th example, the 66th example, the 73rd example, the 80th example) whose thickness of the coating layer of the silica to a filter, a zirconia, a titania, or a silica alumina is 1 micrometer, and it is stopped. That is, when there is no coating to a filter, or when the thickness of the coating layer of the silica to a filter, a zirconia, a titania, or a silica alumina became

smaller than 1 micrometer, the copper of the catalyst component of a catalyst bed, vanadium, and caesium were spread to the cordierite filter with the heat and the particulate heat of reaction of diesel exhaust gas, the activity of a catalyst deteriorated and it became clear that it fully burned and it might become impossible to remove the particulate in the exhaust gas by which uptake was carried out.

Moreover, in the exhaust gas clarifying filter whose thickness of the coating layer of a silica, a zirconia, a titania, or a silica alumina is 1000 micrometers, since differential pressure reached to 300mmHg(s) in the initial stage from actuation initiation of a diesel power plant to a 10-minute about room, when the thickness of a coating layer became larger than 1000 micrometers, it became clear that back pressure may become large and the excessive load to a diesel power plant may be given.

[0221] From these results, the thickness with the desirable coating layer of the silica as the middle class of the filter and catalyst bed in an exhaust gas clarifying filter, a zirconia, a titania, or a silica alumina is 1 micrometer - 1000 micrometers, and by carrying out coating showed preventing spreading the copper of a catalyst component, vanadium, and caesium to a filter.

[0222] (Example 87) After infiltrating a silica sol into the filter of cordierite and drying with a drier, an electric furnace performs baking of 5 hours at 900 degrees C, and coating of a silica is performed. The thickness of a coating layer prepares what was set to 1 micrometer. After infiltrating the filter into the water solution which melted 0.9:0.1:1 for an acetic-acid lanthanum, strontium acetate, and cobaltous acetate by the mole ratio as a mixed water solution of the salt of a catalyst component in the obtained filter and making it freeze-dry, the electric furnace performed 900 degrees C and baking of 5 hours, the exhaust gas clarifying filter which supported the catalyst LaSrCoO_3 was produced, and this was made into the 87th example.

[0223] (Example 88) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 5 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 88th example.

[0224] (Example 89) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 10 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 89th example.

[0225] (Example 90) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 50 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 90th example.

[0226] (Example 91) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 100 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 91st example.

[0227] (Example 92) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 500 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 92nd example.

[0228] (Example 93) Except for setting thickness of the coating layer of a silica to 1000 micrometers instead of 1 micrometer, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 93rd example.

[0229] (Example 94) Thickness of the coating layer of a silica was set to 0 micrometer instead of 1 micrometer, that is, except for not carrying out coating, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 94th example.

[0230] (Example 95) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 87th example, and this was made into the 95th example.

[0231] (Example 96) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 88th example, and this was made into the 96th example.

[0232] (Example 97) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 89th example, and this was made into the 97th example.

[0233] (Example 98) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 90th example, and this was made into the 98th example.

[0234] (Example 99) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 91st example, and this was made into the 99th example.

[0235] (Example 100) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 92nd example, and this was made into the 100th example.

[0236] (Example 101) Except for making it the coating layer of a zirconia instead of the coating layer of a silica, the catalyst for emission gas purification was produced by the same approach as the 93rd example, and this was made into the 101st example.

[0237] (Example 16 of evaluation) About the exhaust gas clarifying filter in the 87th example - the 101st example, the emission-gas-purification trial was performed by the same approach as the example 11 of evaluation.

[0238] Change of the differential pressure from actuation initiation of a diesel power plant is explained using drawing 7 and drawing 8.

[0239] Drawing 7 and drawing 8 are the related Figs. showing aging of differential pressure with the atmospheric pressure of the exhaust-gas-pressure force in each exhaust gas clarifying filter in the 87th example - the 94th example, the 94th example - the 101st example, respectively. as shown in drawing 7 and drawing 8, when there is no coating to a filter (the 94th example), a differential pressure rise starts about 100 minutes after actuation initiation of a diesel power plant, and the inclination for differential pressure to become high continuously also after that sees, and is stopped. moreover, a differential pressure rise starts about 100 minutes after actuation initiation of a diesel power plant similarly, the inclination for differential pressure to become high continuously also after that also sees the exhaust gas clarifying filter (the 87th example, the 95th example) whose thickness of the silica to a filter or the coating layer of a zirconia is 1 micrometer, and it is stopped. That is, when there is no coating to a filter, or when the thickness of the silica to a filter or the coating layer of a zirconia became smaller than 1 micrometer, the catalyst component of a catalyst bed was spread to the cordierite filter with the heat and the particulate heat of reaction of diesel exhaust gas, the activity of a catalyst deteriorated and it became clear that it fully burned and it might become impossible to remove the particulate in the exhaust gas by which uptake was carried out. Moreover, in the exhaust gas clarifying filter whose thickness of the coating layer of a silica or a zirconia is 1000 micrometers, since differential pressure reached to 300mmHg(s) in the initial stage from actuation initiation of a diesel power plant to a 10-minute about room, when the thickness of (the 93rd example, the 101st example), and a coating layer became larger than 1000 micrometers, it became clear that back pressure may become large and the excessive load to a diesel power plant may be given.

[0240] From these results, the thickness with desirable silica as the middle class of the filter and catalyst bed in an exhaust gas clarifying filter or coating layer of a zirconia is 1 micrometer - 1000 micrometers, and by carrying out coating showed preventing spreading a catalyst component to a filter. In this example, although a lanthanum, strontium, and cobalt were used as a catalyst component, the same effectiveness is expectable of other catalyst components.

[0241] (Example 102) After infiltrating the filter into the water solution which melted a copper sulfate, vanadium sulfate, and cesium sulfate as a mixed water solution of the salt of a catalyst component after sinking into fluoric acid of 1% of concentration for 6 hours and drying the filter of cordierite with a drier and making it freeze-dry, the electric furnace performed 900 degrees C and baking of 5 hours, the exhaust gas clarifying filter was produced, and this was made into the 102nd example.

[0242] The filter of cordierite is infiltrated into the thing which made distilled water suspend the particle size of 2 microns, and a 0.4-micron silica mixing particle. (Example 103) A filter is infiltrated into the water solution which melted a copper sulfate, vanadium sulfate, and cesium sulfate as a mixed water solution of the salt of a catalyst component after making 5% of the weight of a silica particle adhere to a

filter. After making it freeze-dry, the electric furnace performed 900 degrees C and baking of 5 hours, the exhaust gas clarifying filter was produced, and this was made into the 103rd example.

[0243] (Example 17 of evaluation) About the exhaust gas clarifying filter in the 65th example, the 102nd example - the 103rd example, the emission-gas-purification trial was performed by the same approach as the example 11 of evaluation.

[0244] Change of the differential pressure from actuation initiation of a diesel power plant is explained using drawing 9 and drawing 10.

[0245] Drawing 9 and drawing 10 are the related Figs. showing aging of differential pressure with the atmospheric pressure of the exhaust-gas-pressure force in each exhaust gas clarifying filter in the 65th example, the 102nd example - the 103rd example, respectively. as shown in drawing 9 and drawing 10, when there is no support of the hydrofluoric acid treatment of a filter or a silica particle (the 65th example), a differential pressure rise starts about 100 minutes after actuation initiation of a diesel power plant, and the inclination for differential pressure to become high continuously also after that sees, and is stopped. Moreover, the thing (the 103rd example) which made the thing (the 102nd example) or filter which performed hydrofluoric acid treatment for the filter beforehand support a granular silica beforehand is understood that the rise of differential pressure is suppressed. The contact of a catalyst and the particulate in exhaust gas increases by carrying out hydrofluoric acid treatment of the filter, and this is considered to be because for the rate of combustion to have been raised. In this example, although fluoric acid was used as acid treatment of a filter, the same effectiveness is expectable with other acids. Moreover, instead of the granular silica prepared in the filter, if it is a granular heat-resistant inorganic material, the same effectiveness is expectable.

[0246] The filter of cordierite is sunk into fluoric acid of 1% of concentration for 6 hours. (Example 104) After drying with an oven, as a mixed water solution of the salt of a catalyst component in the obtained filter An acetic-acid lanthanum, A filter is infiltrated into the water solution which melted 0.9:0.1:1 for strontium acetate and cobaltous acetate by the mole ratio. After making it freeze-dry, the electric furnace performed 900 degrees C and baking of 5 hours, the exhaust gas clarifying filter which supported the catalyst LaSrCoO_3 was produced, and this was made into the 104th example.

[0247] (Example 18 of evaluation) About the exhaust gas clarifying filter in the 94th example and the 104th example, the emission-gas-purification trial was performed by the same approach as the example 11 of evaluation.

[0248] Change of the differential pressure from actuation initiation of a diesel power plant is explained using drawing 11.

[0249] Drawing 11 is the related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each exhaust gas clarifying filter in the 94th example and the 104th example, and atmospheric pressure. as shown in drawing 11, when there is no hydrofluoric acid treatment of a filter (the 94th example), a differential pressure rise starts about 100 minutes after actuation initiation of a diesel power plant, and the inclination for differential pressure to become high continuously also after that sees, and is stopped. Moreover, as for what performed hydrofluoric acid treatment beforehand (the 104th example), a filter is understood that the rise of differential pressure is suppressed. The contact of a catalyst and the particulate in exhaust gas increases by carrying out hydrofluoric acid treatment of the filter, and this is considered to be because for the rate of combustion to have been raised. In this example, although a lanthanum, strontium, and cobalt were used as a catalyst component, the same effectiveness is expectable of other catalyst components.

[0250] (Example 105) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the lithium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Li}_{0.05}\text{O}_{10-\alpha}$ was produced. α expresses the value of $-0.04 < \alpha < +0.1$ (the following -- the same).

[0251] (Example 106) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the sodium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05,

evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Na}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0252] (Example 107) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the potassium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{K}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0253] (Example 108) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nitric-acid rubidium at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Rb}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0254] (Example 109) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nitric-acid caesium at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Cs}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0255] (Example 110) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the beryllium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Be}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0256] (Example 111) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the magnesium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0257] (Example 112) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the calcium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{calcium}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0258] (Example 113) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the strontium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Sr}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0259] (Example 114) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the barium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ba}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0260] (Example 115) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nitric-acid scandium at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Sc}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0261] (Example 116) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nitric-acid titanium at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at

900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0262] (Example 117) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the chromium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0263] (Example 118) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the manganese nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Mn}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0264] (Example 119) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the iron nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0265] (Example 120) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the cobalt nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Co}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0266] (Example 121) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nickel nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0267] (Example 122) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the zinc nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0268] (Example 123) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nitric-acid gallium at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ga}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0269] (Example 124) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nitric-acid germanium at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Ge}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0270] (Example 125) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the zirconium nitrate at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation $\text{Cu}_{4.95}\text{V}_2\text{Zr}_{0.05}\text{O}_{10}$ -alpha was produced.

[0271] (Example 126) After carrying out the mixed dissolution of a copper sulfate, oxidization vanadium sulfate, and the nitric-acid niobium at water so that a mole ratio may be set to 4.95:2:0.05, evaporating moisture and making it harden by drying, the compound metallic oxide which heat-treats at 900 degrees C within an electric furnace for 5 hours, and is given by theoretical presentation

Cu_{4.95}V₂Nb_{0.05}O₁₀-alpha was produced.
[0272]

Since it became timeout time, translation result display processing is stopped.

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The catalyst for emission gas purification characterized by including the sulfate which consists of a sulfate which consists of a metallic oxide and one or more alkali metal in Li, Na, K, Rb, and Cs, and/or one or more alkaline earth metal in Be, Mg, calcium, Sr, and Ba.

[Claim 2] The catalyst for emission gas purification according to claim 1 to which said metallic oxide is characterized by including one or more metals in V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, Sn, and Pb.

[Claim 3] Claim 1 characterized by said sulfate being cesium sulfate, or the catalyst for emission gas purification given in any 1 of 2.

[Claim 4] The catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-3 characterized by said metallic oxide being copper oxide.

[Claim 5] The catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-3 characterized by said metallic oxide being a vanadium oxide or molybdenum oxide.

[Claim 6] The catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-3 characterized by said metallic oxide being a multiple oxide of copper, vanadium or copper, and molybdenum.

[Claim 7] Copper:vanadium in said compound metallic oxide, or copper: The catalyst for emission gas purification according to claim 6 to which the mole ratio of molybdenum is characterized by being 1:1 to 4:1.

[Claim 8] Claim 6 characterized by said compound metallic oxide consisting or more of one of CuVO_3 , $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$, and the $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$, or the catalyst for emission gas purification given in any 1 of 7.

[Claim 9] The catalyst for emission gas purification given in the inside 1 [any] of claims 6 or 7 characterized by said compound metallic oxide consisting or more of one of CuMoO_4 , $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, and the Cu_2MoO_5 .

[Claim 10] Said metallic oxide: The mole ratio of said sulfate is 9:1-1:9, and 2:1-1:5 and the catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-9 characterized by being 1:1-1:2 more preferably preferably.

[Claim 11] The catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-10 characterized by including one or more noble metals of Pt, Pd, and Rh.

[Claim 12] Said metallic oxide: It is the catalyst for emission gas purification according to claim 11 to which the mole ratio of said noble metals is characterized by 100:1-3:1, and being 30:1-10:1 preferably.

[Claim 13] The manufacture approach of the catalyst for emission gas purification characterized by having the mixed process which mixes a metallic oxide or a compound metallic oxide in a sulfate water solution, and the heat treatment process which heat-treats the mixed powder which is made to harden by drying the mixed solution obtained according to said mixed process, and is obtained.

[Claim 14] The emission-gas-purification filter characterized by having the catalyst for emission gas purification of a publication in any 1 of the claims 1-12 supported on the shape of a honeycomb, the tabular ceramic filter, and said ceramic filter.

[Claim 15] It is the emission-gas-purification filter according to claim 14 with which the weight ratio of

said catalyst for emission gas purification to said ceramic filter is characterized by being 10wt(s)% - 40wt% preferably 5wt% - 50wt%.

[Claim 16] The emission-gas-purification filter characterized by having the coating layer which consists or more of at least one of the silica prepared on the shape of a honeycomb, the tabular ceramic filter, and said ceramic filter, a zirconia, a titania, and the silica aluminas, and the catalyst for emission gas purification supported on said coating layer.

[Claim 17] The emission-gas-purification filter according to claim 16 characterized by the thickness of said coating layer being 1 micrometer - 1000 micrometers.

[Claim 18] The emission-gas-purification filter characterized by having processed the shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter from the acid, and establishing the catalyst for emission gas purification on said ceramic filter.

[Claim 19] The emission-gas-purification filter characterized by having at least one or more of the silica prepared on the shape of a honeycomb, the tabular ceramic filter, and said ceramic filter, a zirconia, a titania, and the silica aluminas, and a catalyst for emission gas purification given in any 1 of the claims 1-12 supported on said coating layer.

[Claim 20] The emission-gas-purification filter characterized by processing the shape of a honeycomb, and a tabular ceramic filter from an acid, and supporting the emission-gas-purification catalyst of a publication on said ceramic filter any 1 of the claims 1-12.

[Claim 21] The emission-gas-purification filter characterized by having the catalyst for emission gas purification of a publication in any 1 of the claims 1-12 supported on the shape of a honeycomb, the tabular ceramic filter, the heat-resistant inorganic material prepared on said ceramic filter, and said heat-resistant inorganic material.

[Claim 22] The exhaust gas purge characterized by having the container which contains an emission-gas-purification filter and said emission-gas-purification filter given in any 1 of the claims 14-21, the emission inlet port formed in one flank of said container, and the emission outlet formed in the other flanks of said container.

[Claim 23] The exhaust gas purge according to claim 22 characterized by having the heating means which approached said container and was arranged.

[Claim 24] The exhaust gas purge according to claim 22 or 23 characterized by having the heat insulation means arranged in the perimeter of the communication trunk which connects said container and/or said emission inlet port, and an engine.

[Claim 25] An exhaust gas purge given in any 1 of the claims 22-24 characterized by for said exhaust gas purge approaching an engine manifold, and arranging it.

[Claim 26] Claim 6 characterized by permuting some copper contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W thru/or an emission-gas-purification catalyst given in any 1 of 12.

[Claim 27] They are claim 15 thru/or an emission-gas-purification filter given in the inside 1 [any] of 21 for it being characterized by permuting some copper contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W.

[Claim 28] Claim 22 characterized by permuting some copper contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W thru/or an exhaust gas purge given in the inside 1 [any] of 25.

[Claim 29] Claim 6 characterized by permuting a part of vanadium contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W thru/or 8 or claim 10 thru/or an emission-gas-purification catalyst given in any 1 of 12.

[Claim 30] They are claim 15 thru/or an emission-gas-purification filter given in the inside 1 [any] of 21 for it being characterized by permuting a part of vanadium contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W.

[Claim 31] Claim 22 characterized by permuting a part of vanadium contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Mo, Ta, and W thru/or an exhaust gas purge given in the inside 1 [any] of 25.

[Claim 32] Claim 6 characterized by permuting some molybdenum contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ta, and W thru/or 7 or claim 9 thru/or an emission-gas-purification catalyst given in any 1 of 12.

[Claim 33] They are claim 15 thru/or an emission-gas-purification filter given in the inside 1 [any] of 21 for it being characterized by permuting some molybdenum contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ta, and W.

[Claim 34] Claim 22 characterized by permuting some molybdenum contained in an emission-gas-purification catalyst by Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Cu, Zn, Ga, germanium, Zr, Nb, Ta, and W thru/or an exhaust gas purge given in the inside 1 [any] of 25.

[Claim 35] The substitutional rate of the permutation metal in an emission-gas-purification catalyst according to claim 26 to 28 is the emission-gas-purification catalyst to which it is characterized by being 0.001% - 0.3% preferably 0.0001% to 0.5% to copper.

[Claim 36] The substitutional rate of the permutation metal in an emission-gas-purification catalyst according to claim 29 to 31 is the emission-gas-purification catalyst to which it is characterized by being 0.001% - 0.3% preferably 0.0001% to 0.5% to vanadium.

[Claim 37] The substitutional rate of the permutation metal in an emission-gas-purification catalyst according to claim 32 to 34 is the emission-gas-purification catalyst to which it is characterized by being 0.001% - 0.3% preferably 0.0001% to 0.5% to molybdenum.

[Claim 38] The catalyst for emission gas purification characterized by including the sulfate which consists of a sulfate by which the sulfate in claim 1 thru/or 12, claim 26, claim 29, claim 32, and an emission-gas-purification catalyst according to claim 35 to 37 is constituted from cesium sulfate and one or more alkali metal in Li, Na, K, and Rb, and/or one or more alkaline earth metal in Be, Mg, calcium, Sr, and Ba.

[Claim 39] The emission-gas-purification catalyst according to claim 38 characterized by said sulfate containing cesium sulfate and potassium sulfate.

[Claim 40] The cesium sulfate of said sulfate and the mixing ratio of potassium sulfate are the emission-gas-purification catalyst according to claim 39 to which it is characterized by 9:1-3:7, and being by 8:2-4:6 preferably by the mole ratio.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 48th example - the 53rd example, and atmospheric pressure

[Drawing 2] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 54th example and the example of the 5th comparison, and atmospheric pressure

[Drawing 3] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 58th example - the 65th example, and atmospheric pressure

[Drawing 4] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 65th example, the 66th example - the 72nd example, and atmospheric pressure

[Drawing 5] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 65th example, the 73rd example - the 79th example, and atmospheric pressure

[Drawing 6] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 65th example, the 80th example - the 86th example, and atmospheric pressure

[Drawing 7] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 87th example - the 94th example, and atmospheric pressure

[Drawing 8] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 94th example - the 101st example, and atmospheric pressure

[Drawing 9] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 65th example and the 102nd example, and atmospheric pressure

[Drawing 10] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 65th example and the 103rd example, and atmospheric pressure

[Drawing 11] The related Fig. showing aging of the differential pressure of the exhaust-gas-pressure force in each emission-gas-purification filter in the 94th example and the 104th example, and atmospheric pressure

[Translation done.]

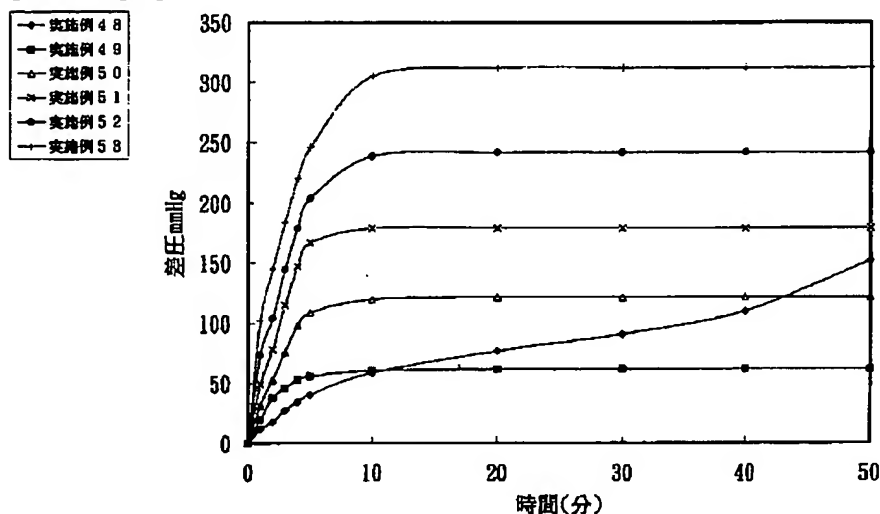
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

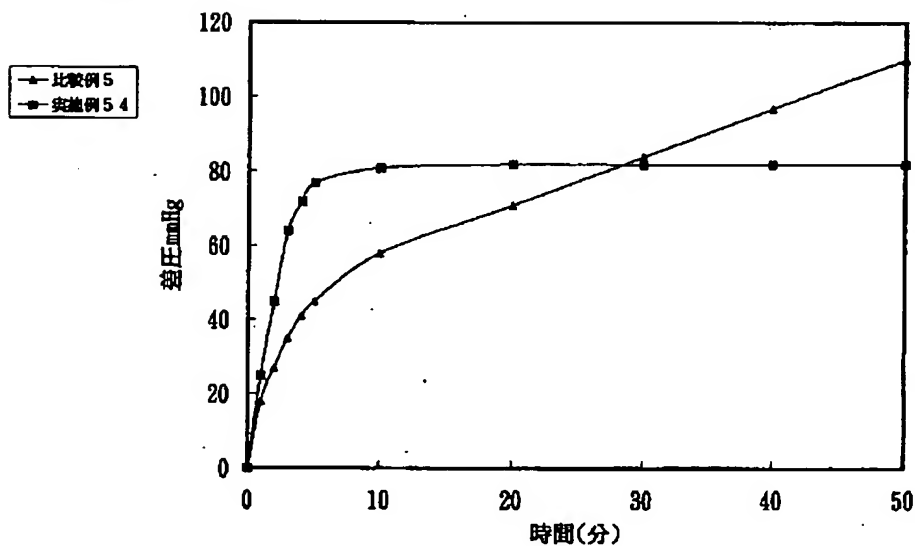
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

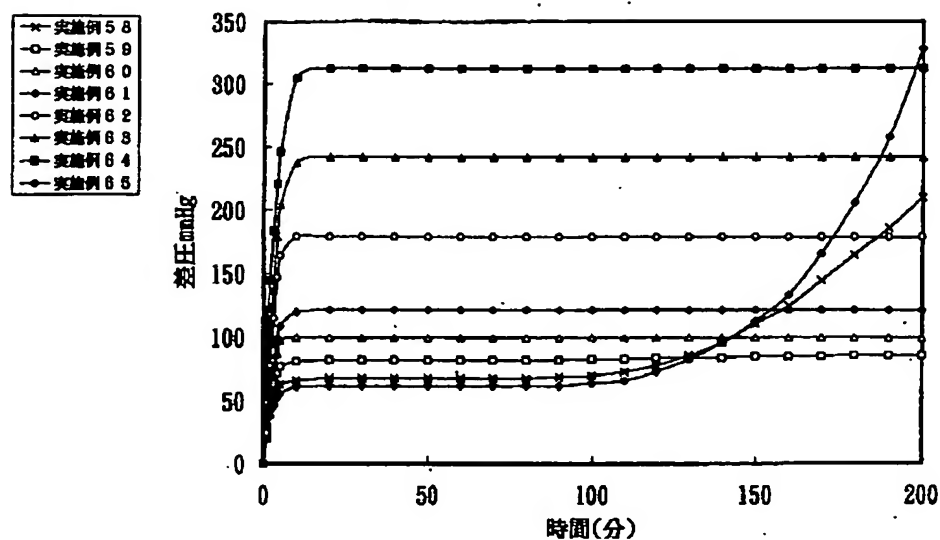
[Drawing 1]



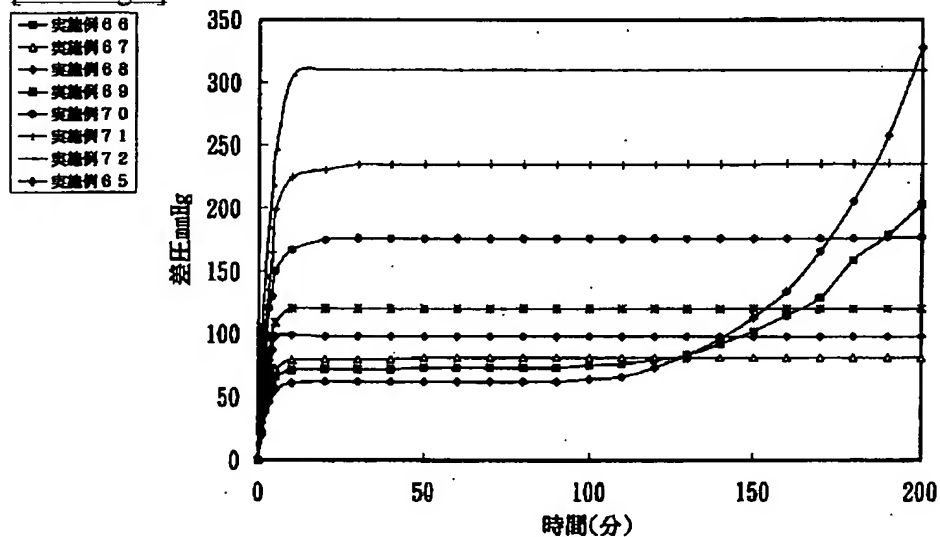
[Drawing 2]



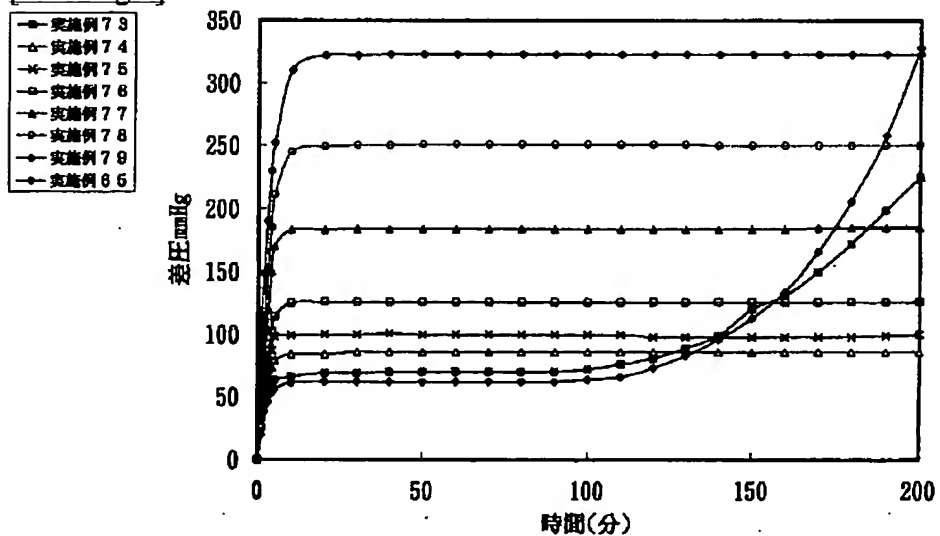
[Drawing 3]



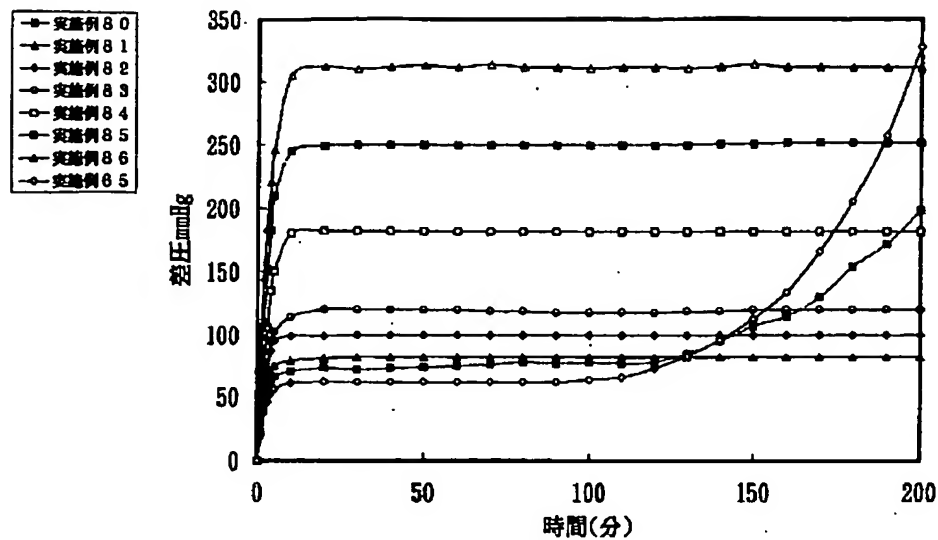
[Drawing 4]



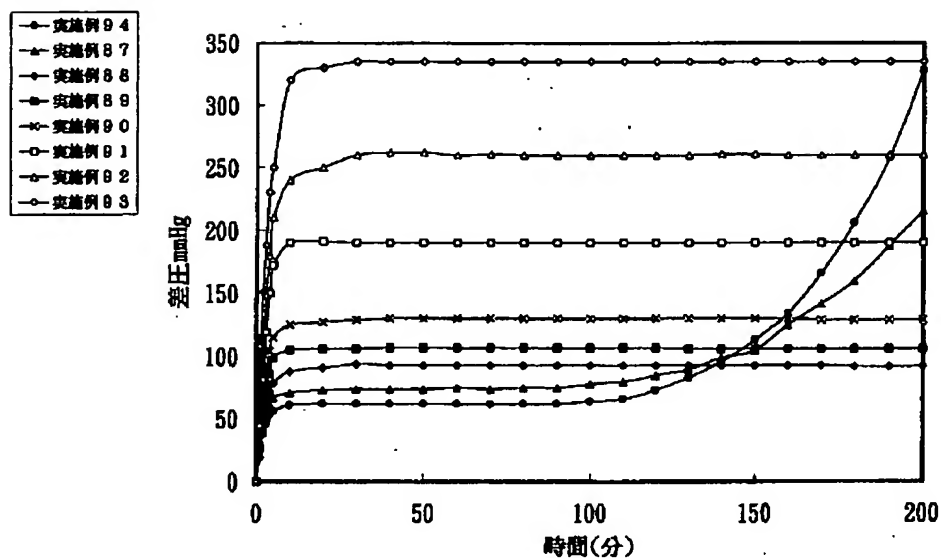
[Drawing 5]



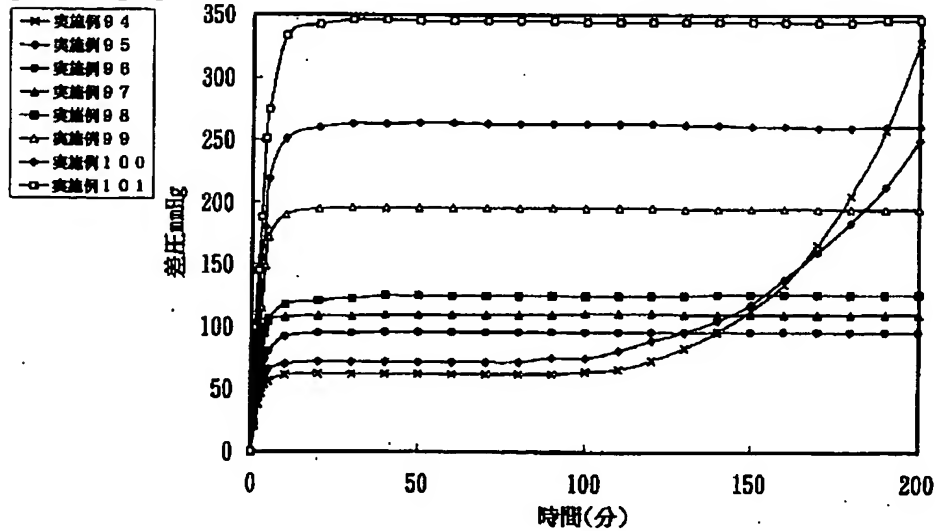
[Drawing 6]



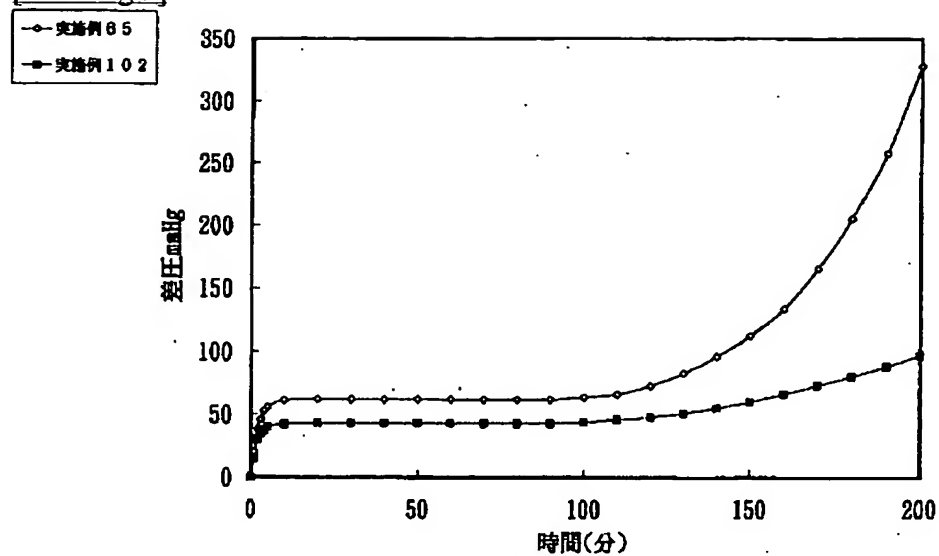
[Drawing 7]



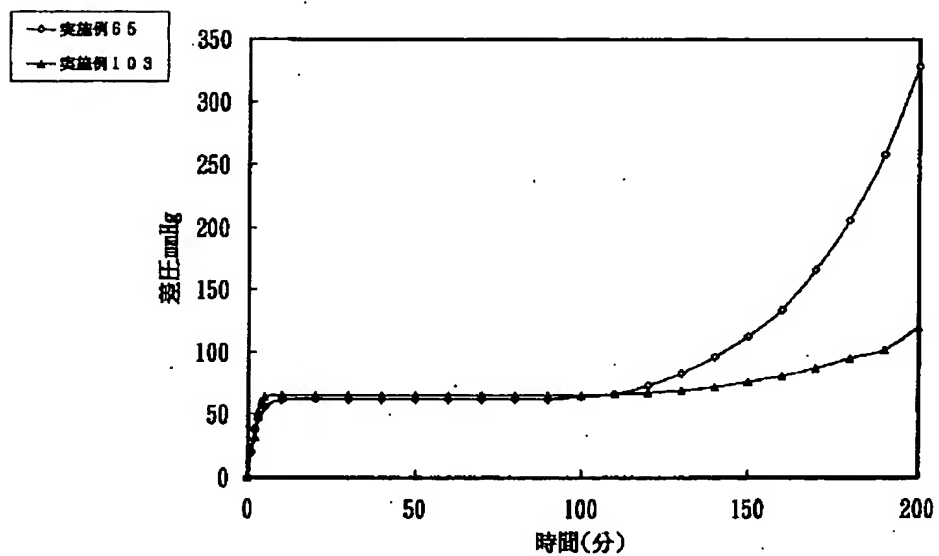
[Drawing 8]



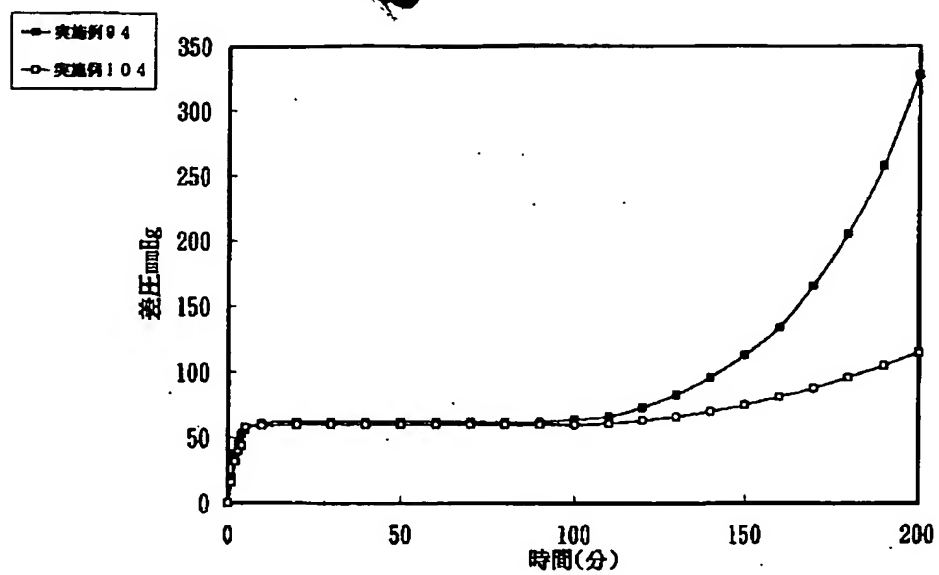
[Drawing 9]



[Drawing 10]



[Drawing 11]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.